

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-166436

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl. G03C 7/20
G03C 1/83

(21)Application number : 11-353058 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.12.1999 (72)Inventor : KAWAI KIYOSHI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide color photographic sensitive material giving a good image under various light source conditions, excellent in the reproduction of flesh color in spite of low contrast and excellent also in suitability to a composition process using a blue mat.

SOLUTION: The silver halide color photographic sensitive material has blue-, green- and red-sensitive silver halide emulsion layers on the substrate, (1) gamma values (γ_Y , γ_M , γ_C) on a characteristic curve obtained by exposure with white light through a wedge are ≤ 0.6 each, (2) γ_M/γ_C is ≥ 1 , (3) the ratio (γ_M/γ_C) of a gamma value γ_M on a characteristic curve obtained by exposure with green light through a wedge to γ_C is ≤ 1.3 and (4) the sensitive material also has a hydrophilic colloidal layer containing $\geq 4 \times 10^{-4}$ mol/m² dye of the formula $D=CH-M$ dispersed as solid fine particles. In the formula, D is a group forming a dye having its absorption maximum in the blue region of a visible spectrum with the residue of a molecule; and M is a 5- or 6-membered unsaturated heterocycle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-166436

(P2001-166436A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 7/20		G 0 3 C 7/20	2 H 0 1 6
1/83		1/83	2 H 0 2 3

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願平11-353058

(22) 出願日 平成11年12月13日 (1999. 12. 13)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河合 清

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 5 名)

F ターム (参考) 2H016 AB00 AB02 AC00 BD03 BJ00
2H023 CE00 FD01

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 種々の光源条件において良好な画像を与え、低コントラストでありながら、肌色の再現に優れ、かつブルーマットを用いた合成プロセス適性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 青感性、緑感性及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を支持体上に有し、(1)ウェッジを介した白色光露光によって得られる特性曲線におけるガンマ値(γ_r 、 γ_b 、 γ_c)が各々0.6以下であり;(2) γ_b/γ_c が1以上であり;(3)ウェッジを介した緑色露光によって得られる特性曲線のガンマ値 Γ_b と γ_b との比(Γ_b/γ_b)が1.3以下であり;(4)一般式(I): $D = CH - M$ で表される固体微粒子分散状の染料を $4 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ 以上含有する親水性コロイド層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料(式中、Dは可視スペクトルのブルー領域に吸収極大を示す色素を分子の残基と形成する基であり、Mは5員又は6員の不飽和複素環である。))。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イエローカブラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカブラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層を支持体上に各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、(1)ウェッジを介した白色光露光によってえられる各Log E (光量) 対発色濃度曲線において、 $D_{0.1n} + 0.2$ の濃度を与える点と、この濃度を与える光量 ($\text{Log } E_1$) よりも1.5だけ高い光量 ($\text{Log } E_1 + 1.5$) における濃度点とを結んだ直線のイエロー、マゼンタ、シアンそれぞれの発色層の傾き (γ_r 、 γ_m 、 γ_c) が各々0.6以下であり、(2) マゼンタ発色濃度の該傾き (γ_m) とシアン発色濃度の傾き (γ_c) との比 (γ_m / γ_c) が1以上であり、(3) ウェッジを介した緑色露光によってえられるLog E (光量) 対発色濃度曲線において、 $D_{0.1n} + 0.2$ の濃度を与える点と、この濃度を与える光量 ($\text{Log } E_1$) よりも1.5だけ高い光量 ($\text{Log } E_1 + 1.5$) における濃度点とを結んだ直線の傾き (Γ_m) と前記 γ_m との比 (Γ_m / γ_m) が1.3以下であり、(4) 下記一般式(1) で表される固体微粒子分散状の染料を $4 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ 以上含有する親水性コロイド層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】



式中、Dは可視スペクトルのブルー領域に吸収極大を示す色素を分子の残基と形成する基であり、Mは5員もし*

〔現像処理工程〕

	時間	温度 (°C)
前浴	10秒	27
リンス	20秒	30
発色現像	3分	41.1
停止	30秒	30
水洗	30秒	30
漂白	3分	27
水洗	1分	30
定着	2分	38
水洗	2分	30
リンス	10秒	30
乾燥	5～7分	32～47 (相対湿度30～50%)

<前浴の組成>

H ₂ O	800mL
ホウ砂(10水塩)	20g
硫酸ナトリウム(無水)	100g
水酸ナトリウム	1g
水を加えて	1L
pH	9.25±0.10

<発色現像液組成>

H ₂ O	850mL
コダックアンチカルシウムNo.4	2mL

*くは6員の不飽和複素環であり、これはさらに他の5員もしくは6員の炭素環又は5員もしくは6員の複素環と縮合していてもよく、炭素原子1以上10個以下の低級アルキル基又は電子吸引性基で置換されていてもよい。

【請求項2】 イエローカブラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカブラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層を支持体上に各々少なくとも1層有し、請求項1の一般式(1) で表される固体微粒子分散状の染料を $4 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ 以上含有する親水性コロイド層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記の現像処理工程により現像処理したときの特性が、(1) ウェッジを介した白色光露光によってえられる各Log E (光量) 対発色濃度曲線において、 $D_{0.1n} + 0.2$ の濃度を与える点と、この濃度を与える光量 ($\text{Log } E_1$) よりも1.5だけ高い光量 ($\text{Log } E_1 + 1.5$) における濃度点とを結んだ直線のイエロー、マゼンタ、シアンそれぞれの発色層の傾き (γ_r 、 γ_m 、 γ_c) が各々0.6以下であり、(2) マゼンタ発色濃度の該傾き (γ_m) とシアン発色濃度の傾き (γ_c) との比 (γ_m / γ_c) が1以上であり、(3) ウェッジを介した緑色露光によってえられるLog E (光量) 対発色濃度曲線において、 $D_{0.1n} + 0.2$ の濃度を与える点と、この濃度を与える光量 ($\text{Log } E_1$) よりも1.5だけ高い光量 ($\text{Log } E_1 + 1.5$) における濃度点とを結んだ直線の傾き (Γ_m) と前記 γ_m との比 (Γ_m / γ_m) が1.3以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3		4
亜硫酸ナトリウム(無水)	2g	
イーストマンアンチフォグNo.9	0.22g	
臭化ナトリウム(無水)	1.2g	
炭酸ナトリウム(無水)	25.6g	
重炭酸ナトリウム	2.7g	
コダックカラーデベロッピングエージェント CD-3	4g	
水を加えて	1L	
pH	10.20±0.5	
<漂白液組成>		
H ₂ O	700mL	
ブロクセルGX	0.07mL	
コダックキレーティングエージェント No.1	24.2g	
28%水酸化アンモニウム液	30mL	
臭化アンモニウム	32.5g	
氷酢酸	10mL	
硝酸第2鉄(9水塩)	28.8g	
水を加えて	1L	
<停止液組成>		
H ₂ O	900mL	
7.0N硫酸	50mL	
水を加えて	1L	
<定着液組成>		
H ₂ O	700mL	
コダックアンチカルシウムNo.4	2mL	
58%チオ硫酸アンモニウム液	185mL	
亜硫酸ナトリウム(無水)	10g	
メタ重亜硫酸ナトリウム(無水)	8.4g	
水を加えて	1L	

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは、種々の光源条件においても良好な画像を与え、肌の再現に優れ、かつブルーマットを用いた合成プロセス適性に優れた、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料、特に映画用撮影感材ではE・I(Exposure Index)500のフィルムに代表されるような超

高感度領域での需要がますます増えており、これら高感度用撮影感材の高画質化の要求がますます高くなってきている。ネガフィルムが高感になるにつれて、光源の設定にあまり労力をかけずに露光されるケースが増えてきている。このような場合、広い輝度域に対応できるネガフィルムが原理的に好ましく、低コントラスト(軟調)なフィルムが使用される。また、意図的に光源の輝度域を制御することで、撮影技術者のオリジナリティーが発揮できるのも、この低コントラストのフィルムにおいてである。このような理由から、低コントラストのネガフ

イルムの要求が高く、特開平8-44008には低コントラストで、ラチチュードの広い感光材料が開示されている。しかしながら、単に階調を低コントラストにただけでは、人の肌の色の描写が不十分であり、特に色白の女性の肌と日に焼けた男性の肌のように異なった肌色とともにバランス良く好ましい調子で再現する事においては不十分であった。更に、低コントラストにするにつれ、映画撮影において用いられる合成技法の一つであるブルーマット法(前景をブルーマットの均一背景下で撮影し、出来上がったネガからフィルターをかけ硬調ポジに焼き付け現像してマスクをつくり、現像されたバックの映像にこのマスクをかけ2重露光する合成方法)において、前景の画像分離が悪くなるという問題が新たに生じることがわかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、種々の光源条件においても良好な画像を与えることができる低コントラストなハロゲン化銀カラー写真感光材料でありながら、肌の再現に優れ、かつブルーマットを用いた合成プロセス適性に優れたものを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、鋭意研

究を行った結果、下記の感光材料によって達成することができた。

【0005】(i) イエローカブラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカブラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層を支持体上に各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、

(1) ウェッジを介した白色光露光によってえられる各Log E (光量) 対発色濃度曲線において、 $D_{0.1n} + 0.2$ の濃度を与える点と、この濃度を与える光量 (Log E_1) よりも1.5だけ高い光量 (Log $E_1 + 1.5$) における濃度点とを結んだ直線のイエロー、マゼンタ、シアンそれぞれの発色層の傾き (γ_y 、 γ_m 、 γ_c) が各々0.6以下であり、

(2) マゼンタ発色濃度の該傾き (γ_m) とシアン発色濃度の傾き (γ_c) との比 (γ_m / γ_c) が1以上であり、

(3) ウェッジを介した緑色露光によってえられるLog E (光量) 対発色濃度曲線において、 $D_{0.1n} + 0.2$ の濃度を与える点と、この濃度を与える光量 (Log E_1) よりも1.5だけ高い光量 (Log $E_1 + 1.5$) における濃度点とを結んだ直線の傾き (Γ_m) と前記 γ_m との比 (Γ_m / γ_m) が1.3以下であり、(4) 下記一般式(I)で表される固体微粒子分散状の染料を $4 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ 以上含有する親水性コロイド層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0006】

【化2】

一般式 (I) $D = CH - M$

【0007】式中、Dは可視スペクトルのブルー領域に吸収極大を示す色素を分子の残基と形成する基であり、*

〔現像処理工程〕

	時間	温度 (°C)
前浴	10秒	27
リンス	20秒	30
発色現像	3分	41.1
停止	30秒	30
水洗	30秒	30
漂白	3分	27
水洗	1分	30
定着	2分	38
水洗	2分	30
リンス	10秒	30
乾燥	5～7分	32～47 (相対湿度30～50%)。

【0010】

<前浴の組成>

H ₂ O	800mL
ホウ砂(10水塩)	20g
硫酸ナトリウム(無水)	100g
水酸ナトリウム	1g
水を加えて	1L
pH	9.25±0.10。

* Mは5員もしくは6員の不飽和複素環であり、これはさらに他の5員もしくは6員の炭素環又は5員もしくは6員の複素環と縮合していてもよく、炭素原子1以上10個以下の低級アルキル基又は電子吸引性基で置換されていてもよい。

【0008】(ii) イエローカブラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカブラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層を支持体上に各々少なくとも1層有し、上記(i)の一般式(I)で表される固体微粒子分散状の染料を $4 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ 以上含有する親水性コロイド層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記の現像処理工程により現像処理したときの特性が、(1) ウェッジを介した白色光露光によってえられる各Log E (光量) 対発色濃度曲線において、 $D_{0.1n} + 0.2$ の濃度を与える点と、この濃度を与える光量 (Log E_1) よりも1.5だけ高い光量 (Log $E_1 + 1.5$) における濃度点とを結んだ直線のイエロー、マゼンタ、シアンそれぞれの発色層の傾き (γ_y 、 γ_m 、 γ_c) が各々0.6以下であり、(2) マゼンタ発色濃度の該傾き (γ_m) とシアン発色濃度の傾き (γ_c) との比 (γ_m / γ_c) が1以上であり、(3) ウェッジを介した緑色露光によってえられるLog E (光量) 対発色濃度曲線において、 $D_{0.1n} + 0.2$ の濃度を与える点と、この濃度を与える光量 (Log E_1) よりも1.5だけ高い光量 (Log $E_1 + 1.5$) における濃度点とを結んだ直線の傾き (Γ_m) と前記 γ_m との比 (Γ_m / γ_m) が1.3以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0009】

【0011】

<発色現像液組成>

H ₂ O	850mL
コダックアンチカルシウムNo.4	2mL
亜硫酸ナトリウム（無水）	2g
イーストマンアンチフォグNo.9	0.22g
臭化ナトリウム（無水）	1.2g
炭酸ナトリウム（無水）	25.6g
重炭酸ナトリウム	2.7g
コダックカラーデベロッピングエージェンツ CD-3	4g
水を加えて	1L
pH	10.20±0.5。

【0012】

<漂白液組成>

H ₂ O	700mL
ブロクセルQXL	0.07mL
コダックキレーティングエージェンツ No.1	24.2g
28%水酸化アンモニウム液	30mL
臭化アンモニウム	32.5g
氷酢酸	10mL
硝酸第2鉄（9水塩）	28.8g
水を加えて	1L。

【0013】

<停止液組成>

H ₂ O	900mL
7.0N硫酸	50mL
水を加えて	1L。

【0014】

<定着液組成>

H ₂ O	700mL
コダックアンチカルシウムNo.4	2mL
58%チオ硫酸アンモニウム液	185mL
亜硫酸ナトリウム（無水）	10g
メタ亜硫酸ナトリウム（無水）	8.4g
水を加えて	1L。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明で用いられる感光材料の階調は以下の方法で規定することができる。本発明の露光は、当業界が通常使用している濃度を段階的又は連続的に変えることで感材にあたる光量を調節できるウェッジを介した白色光露光又は緑色露光を行う。露光時間は1/100secで行う。この露光の後、発色現像処理を行い、各々の露光量に対する発色透過濃度を測定し、Log E対発色濃度曲線を与える。この透過濃度測定における、イエロー濃度測定はλ_{max}435nm半値幅10nmの干渉フィルターを用い、マゼンタ濃度測定はλ_{max}550nm半値幅10nmの干渉フィルターを用い、シアン濃度測定はλ_{max}645nm半値幅10nmの干渉フィルターを用いる。このLog E（光量）対発色濃度曲線において、D_{max}、

+0.2の濃度を与える点と、この濃度を与える光量（Log E'）よりも1.5だけ高い光量（Log E' + 1.5）における濃度点とを結んだ直線の傾きからγを得る。つまり白色露光によって得られるイエロー、マゼンタ、シアンそれぞれの発色層の傾きγ_y、γ_m、γ_cが、緑色露光においてΓ_mが得られる。γ_y、γ_m、γ_cは各々0.6以下である必要があり好ましくは0.55以下である。γ_y、γ_m、γ_cは各々0.35以上であることが好ましい。又γ_m/γ_cが1以上であり、好ましくは1.05以上である。Γ_m/γ_mが1.3以下であり、好ましくは1.2以下である。

【0017】本発明で用いられる固体分散状染料は、写真感光材料中でブルー領域に吸収極大をもつ。ここで、ブルー領域とは、400nm～500nmの範囲をいう。更に、本発明で用いる固体分散状染料は、500nmを越える領域における吸収が少ないものほど好まし

い。

【0018】これは、500nmを越える領域に不必要な吸収を有すると、ブルー領域のみならずグリーン領域からレッド領域の光をも吸収することになり、固体分散状染料を含有する層よりもより支持体側に位置する緑感層乳剤層及び赤感性乳剤層に対して必要な波長成分の光量が減少し、低感化を引き起こすからである。

【0019】本発明で用いられる固体分散状染料は、下記一般式(1)で表されるが、より具体的には下記一般式(a)で表されるものが好ましい。

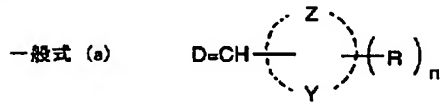
【0020】

【化3】



【0021】

【化4】



【0022】上式(a)中、Dは一般式(1)に対する定義と同じであり、Yは-O-、-S-又は-NR'-
(ここでR'は水素原子、アルキル基、フェニル基、置換されたフェニル基(ここで置換基は、-CONHSO₂R''、-SO₂NHCOR''、-CONHCOR''、-COOR''、-OR''、-OHもしくはハロゲン原子を表し、R''は水素原子、アルキル基、アリール基より選ばれる。)又はアミノ基を表す。)であり、Rは水素原子、炭素原子1~10個の低級アルキル基又は電子吸引性基を表し、ZはYとともに5員もしくは6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群である。nは1~4の整数を表す。nが2以上の場合、いずれか2つのRが互いに結合し、5員または6員の、炭素環または複素環を形成し、ZがYと共に形成する不飽和複素環に縮合してもよい。

【0023】例えば、本発明に用いられる好ましい化合物の具体例を下記に示す。

【0024】

【化5】

11
(a-1)



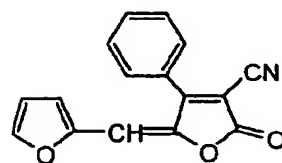
(a-5)



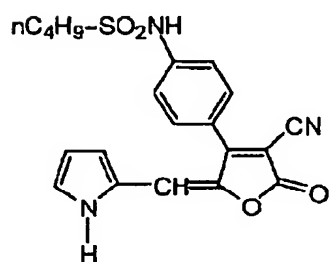
(a-2)



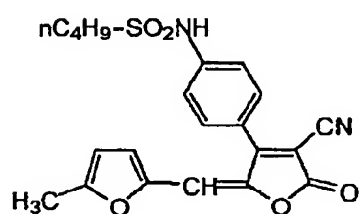
(a-6)



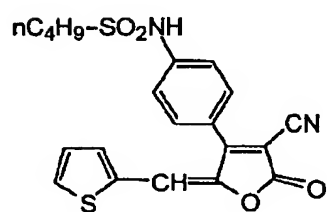
(a-3)



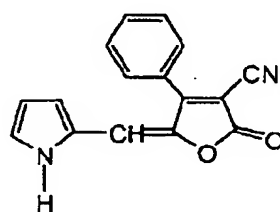
(a-7)



(a-4)



(a-8)



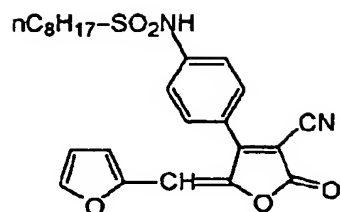
[0025]

[0026]

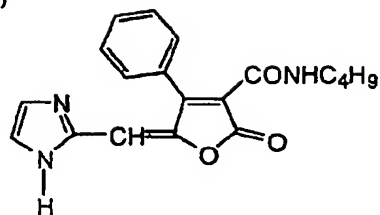
13

14

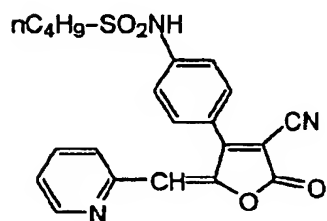
(a-9)



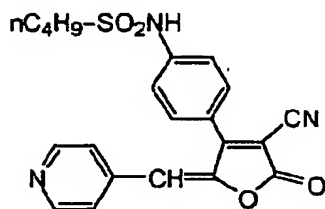
(a-12)



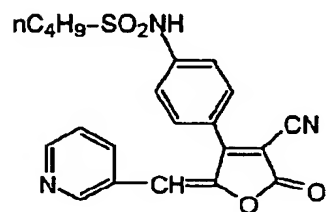
(a-10)



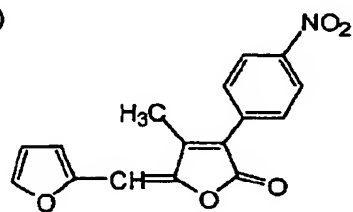
(a-13)



(a-11)

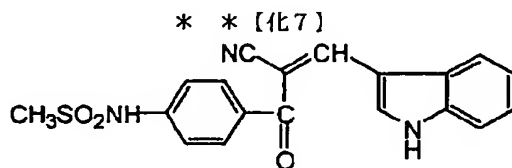


(a-14)

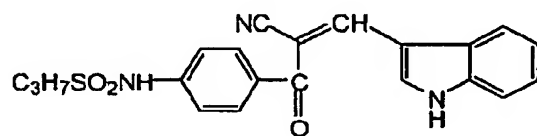


【0026】

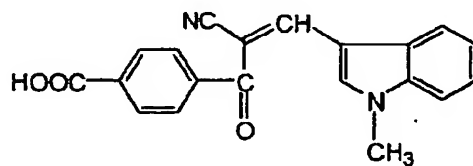
(b-1)



(b-2)



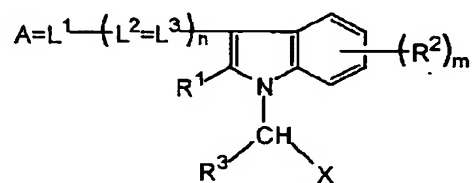
(b-3)



【0027】更に、一般式(I)のより好ましい構造式 40※【0028】
は下記一般式(II)で表される。

※ 【化8】

一般式(II)



【0029】一般式(II)について詳しく説明する。A 50 は、置換されていてもよい酸性核を表す。

【0030】Aで表される酸性核としては、5-ピラゾロン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、ピラゾロピリドン、ローダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、オキサゾリジンジオン、ピラゾリジンジオン、インダンジオン、ヒドロキシピリドン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-2, 4-ジオン、3-オキソ-2, 3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1, 1-ジオキシドが好ましく、5-ピラゾロン、ヒドロキシピリドン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸又はイソオキサゾロンがより好ましく、特に好ましいのは、5-ピラゾロンである。

【0031】ただし、Aにはカルボキシル基を少なくとも1個有している。このカルボキシル基は分子中のアリール基に結合しているのが好ましい。より好ましくは、フェニル基に結合しているものである。

【0032】Xで表されるハメットの置換基数 σ

。(例えば、Chem. Rev., 91, 165 (1991)に記載されている)が、0.3以上1.5以下の電子吸引性基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子(σ_p 値=0.34以下、カッコ内の数字は各々の原子又は基の σ_p 値)、塩素原子(0.37)、臭素原子(0.39)、ヨウ素原子(0.35))、トリフルオロメチル基(0.43)、シアノ基(0.56)、ホルミル基(0.35)、アシル基(例えば、アセチル(0.38))、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ(0.39))、カルボキシル基(0.37)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル(0.37))、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル(0.37))、アルキルカルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル(0.35))、ニトロ基(0.71)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル(0.52))、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル(0.60))、スルファモイル基(0.53)、パーフルオロアルキルスルホニル基(例えば、ノナフルオロ-*t*-ブチルスルホニル基(0.96))、シアノスルホニル基(1.1)等が挙げられる。好ましくは、アルコキシカルボニル基又はシアノ基である。より好ましくはアルコキシカルボニル基である。

【0033】Xで表される電子吸引性基は、 σ_p が0.3以上0.8以下のものが好ましい。

【0034】 L^1 、 L^2 、 L^3 で表されるメチン基は、置換基(例えば、メチル基、エチル基、シアノ基、塩素原子)を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。 n は0又は1を表す。 n は0であることが好ましい。

【0035】 R^1 、 R^2 又は R^3 で表される置換基は、例えば、炭素数1から8の置換もしくは無置換のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチ

ル、シクロヘキシル、メトキシエチル、エトキシエチル、エトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル、シアノエチル、ジエチルアミノエチル、ヒドロキシエチル、クロロエチル、アセトキシエチル)、炭素数7から12の置換もしくは無置換のアラルキル基(例えば、ベンジル、2-カルボキシベンジル)、炭素数6から18の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、フェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3, 5-ジカルボキシフェニル)、炭素数2から6の置換もしくは無置換のアシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、クロロアセチル)、炭素数1から8の置換もしくは無置換のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル)、炭素数2から6のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、炭素数7から12のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、4-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル)、炭素数1から4の置換もしくは無置換のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-ブトキシ、メトキシエトキシ)、炭素数6から10の置換もしくは無置換のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ)、炭素数2から8の置換もしくは無置換のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ、クロロアセチルオキシ)、炭素数1から6の置換もしくは無置換のスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ)、炭素数2から8のカルバモイルオキシ基(例えば、メチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモイルオキシ)、炭素数0から8の置換もしくは無置換のアミノ基(例えば、無置換のアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、フェニルアミノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、モルホリノ、ピペリジノ、ピロリジノ、ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、*n*-ブトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、アセチルアミノ、エチルカルボニルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノ、メチルスルホニルアミノ)、炭素数1から8の置換もしくは無置換のカルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、*t*-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル、ピロリジノカルバモイル)、炭素数1から8の置換もしくは無置換のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド)、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素)、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基が挙げられる。本明細書において規定する置換基の炭素数とは、当該置換基が置

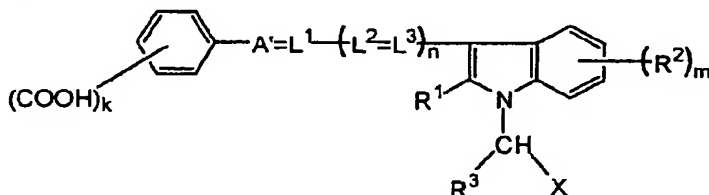
換されたものである場合、その置換された基の炭素数も含むものである。

【0036】 R^1 は水素原子又はアルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基より選ばれる置換基であることが好ましい。特に好ましくは水素原子である。

【0037】 m は4以下の整数であり、0、1又は2であることが好ましい。 $m=1$ 又は2のとき、 R^2 はアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基より選ばれる置換基であることが好ましい。特に好ましくは $m=0$ である。

【0038】 R^3 は水素原子又はアルキル基又はアリール基より選ばれる置換基であることが好ましい。特に好ましくはアルキル基である。

一般式 (III)

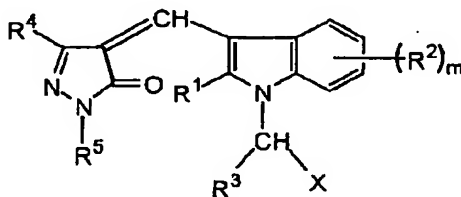


【0043】式中、 k は1、2又は3を表す。 A' は一般式 (II) のAで表される酸性核残基を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 n 及び m は一般式 (I) におけるそれぞれと同義である。

【0044】カルボキシル基のフェニル基に対する置換位置はいずれの位置でもよい。 k は、好ましくは、1又は2であり、特に好ましくは1である。

【0045】一般式 (III) の観点から好ましい組み合わせとしては、 A' が5-ピラゾロン残基、ヒドロキシピリドン残基、ピラゾロピリドン残基、バルビツール酸残基又は、イソオキサゾロン残基であり、 $k=1$ 又は2であり、 R^1 が水素原子、アルキル基又はアリール基であり、 R^3 が水素原子又はアルキル基であり、 X がアル

一般式 (IV)



【0049】式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ水素原子又は置換基（置換原子も含む）を表し、少なくとも一方はカルボキシル基を有する置換基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 及び m は一般式 (II) におけるそれぞれと同義である。

*【0039】好ましい組み合わせとしては、Aの酸性核が5-ピラゾロン、ヒドロキシピリドン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸、イソオキサゾロンであり、 $n=0$ であり、 $m=0$ であり、 R^1 が水素原子であり、 R^3 が水素原子又はアルキル基であり、 X がアルコキシカルボニル基、又はシアノ基の組み合わせである。

【0040】特に好ましいのは、Aの酸性核が5-ピラゾロンであり、 $n=0$ であり、 $m=0$ であり、 R^1 が水素原子であり、 R^3 がアルキル基であり、 X がアルコキシカルボニル基の組み合わせである。

【0041】Aで表される酸性核へのカルボキシル基の結合の観点から、本発明において用いる好ましい染料は、下記一般式 (III) で表わされる化合物である。

【0042】

【化9】

*コキシカルボニル基又はシアノ基の組み合わせである。更には $n=0$ であるもの、更には $m=0$ である組合せのものが好ましい。

【0046】特に好ましいのは、 A' が5-ピラゾロン残基であり、 $n=0$ であり、 $m=0$ であり、 $k=1$ であり、 R^1 が水素原子であり、 R^3 がアルキル基であり、 X がアルコキシカルボニル基の組み合わせである。

【0047】また、酸性核の観点から、本発明において用いる好ましい染料は、下記一般式 (IV) で表わされる化合物である。

【0048】

【化10】

【0050】更に、カルボキシル基の結合の観点を加えると、一般式 (IV) において R^4 及び R^5 の少なくとも一方（好ましくは R^1 ）がカルボキシル基置換のフェニル基である。

50 【0051】一般式 (IV) における R^4 及び R^5 で表され

る置換基は、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される置換基と同義である。ただし、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方はカルボキシル基を有している。カルボキシル基の数は、置換し得る数であれば特に制限はないが、1つであることが好ましい。

【0052】 R^4 で表される置換基としては、無置換のアルキル基、置換又は無置換のアミノ基が好ましく、無置換のアルキル基又は無置換のアミノ基がより好ましい。さらに好ましくは、メチル基又は無置換のアミノ基である。

【0053】 R^5 で表される置換基としては、カルボキシル基で置換されたアリール基が好ましい。特に好ましくは、カルボキシフェニル基である。

【0054】一般式(IV)の観点から好ましい組み合わせとしては、 $m=0$ であり、 R^1 が水素原子であり、 R^2 が水素原子又はアルキル基であり、 R^3 が無置換のアルキル基、置換又は無置換のアミノ基であり、 R^4 がカルボキシル基で置換されたアリール基であり、 X がアルコキシカルボニル基又はシアノ基の組み合わせである。

【0055】特に好ましいのは、 $m=0$ であり、 R^1 が水素原子であり、 R^2 がアルキル基であり、 R^3 がメチル基又は無置換のアミノ基であり、 R^4 がカルボキシフェニル基であり、 X がアルコキシカルボニル基の組み合わせである。

【0056】本発明において用いる染料はpH5~7の水に対し難溶である。ここでいう水難溶性とはpH5~7の水に対する溶解度が1.0g/リットル(25℃)以下の化合物をいう。以下、リットルを「L」と表記する。

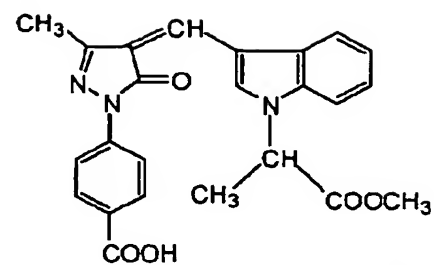
【0057】本発明において用いる染料が水に対して難溶であるためには、特にスルホ基又は、それらの塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など)を置換基として有してはならない。

【0058】以下に本発明に用いられる染料の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

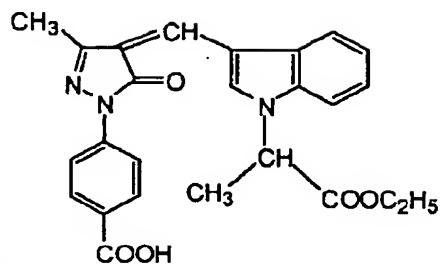
【0059】

【化11】

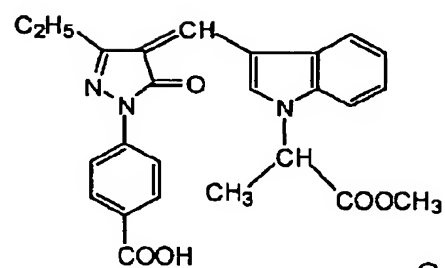
C-1



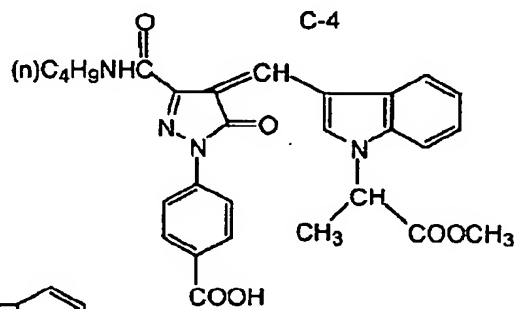
C-2



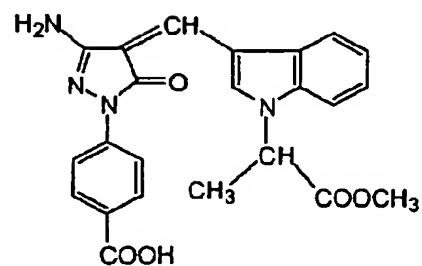
C-3



C-4



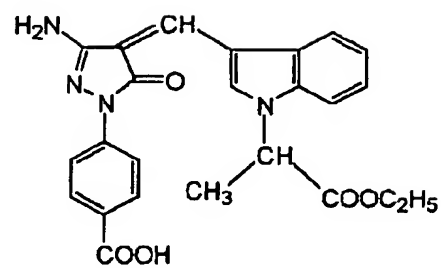
C-5



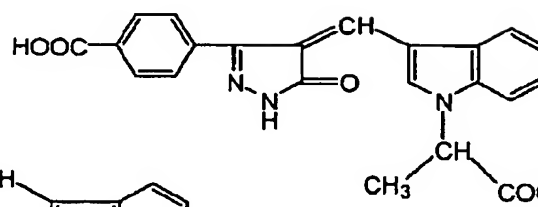
[0060]

[化12]

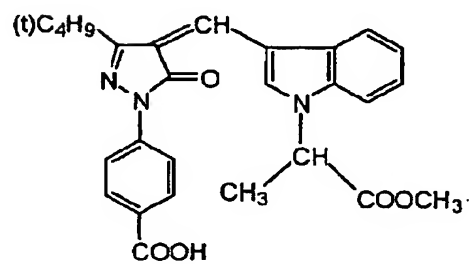
23
C-6



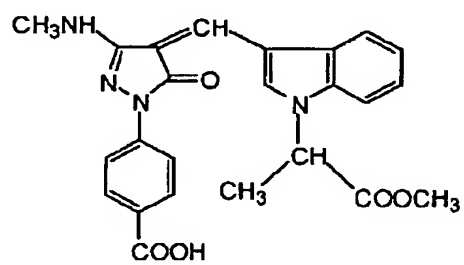
C-7



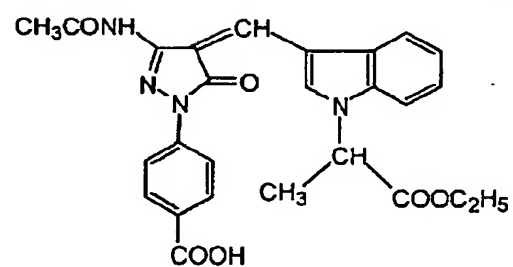
C-8



C-9

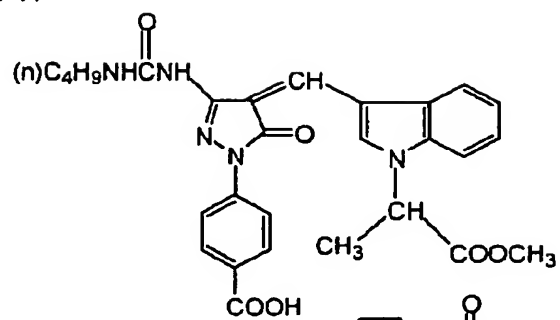


C-10

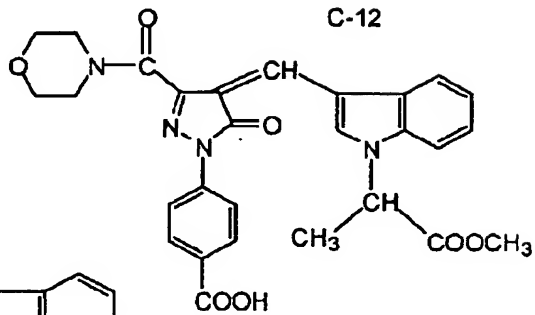


C-11

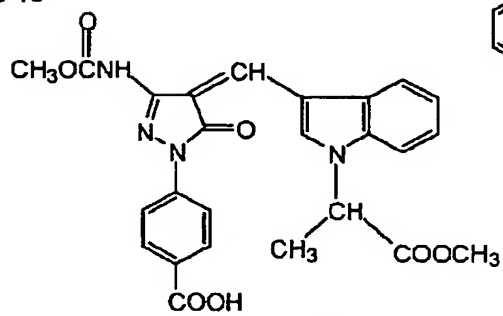
25



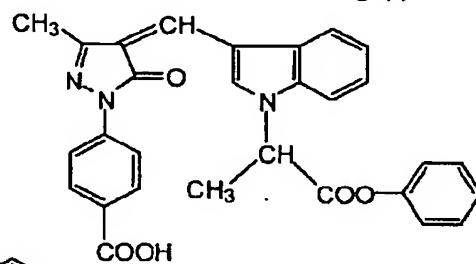
C-12



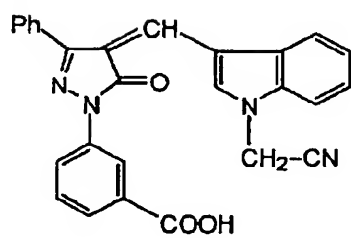
C-13



C-14



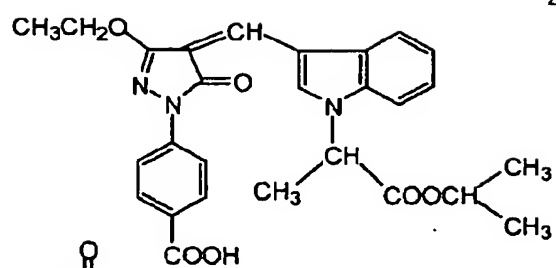
C-15



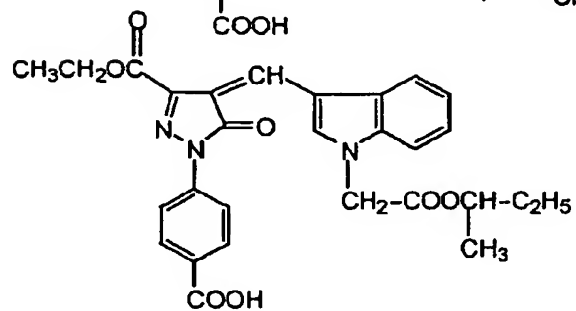
[0062]

[化14]

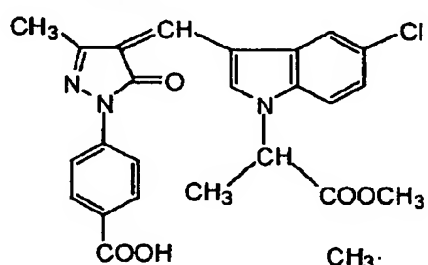
27
C-16



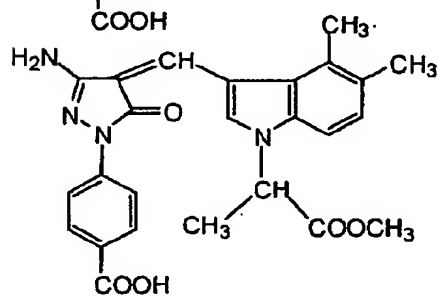
C-17



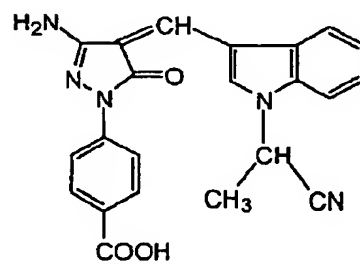
C-18



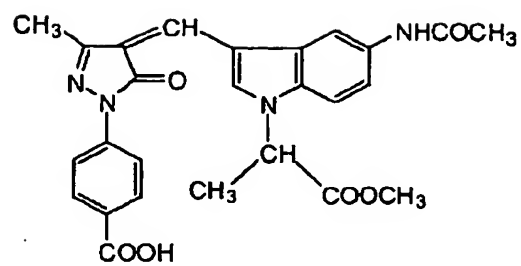
C-19



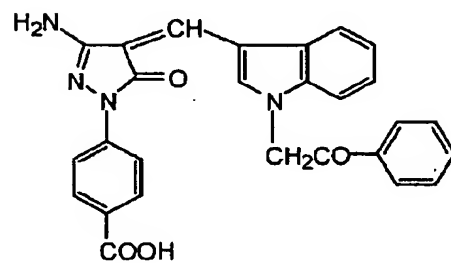
C-20



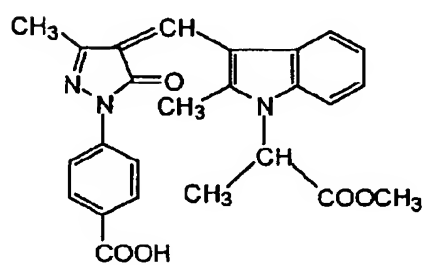
29
C-21



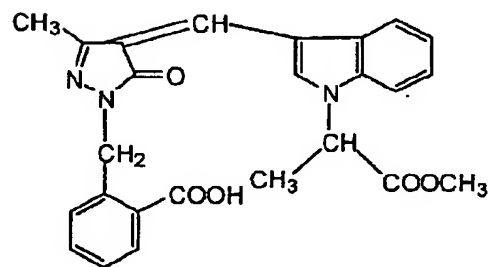
C-22



C-23



C-24

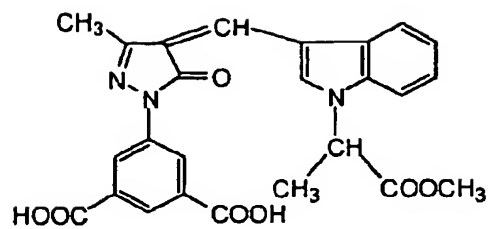


[0064]

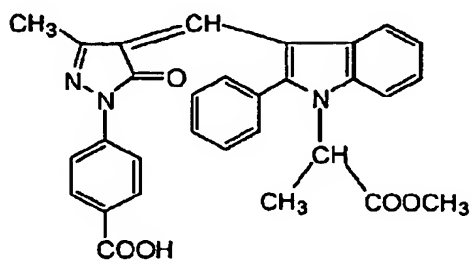
[化16]

31
C-25

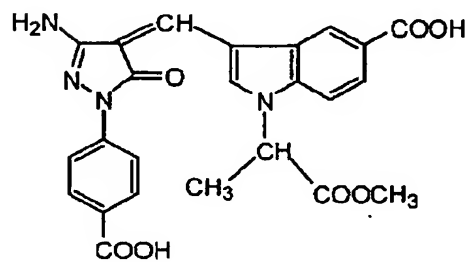
32



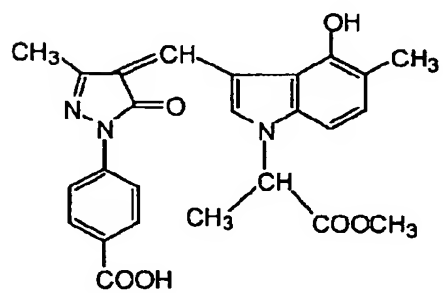
C-26

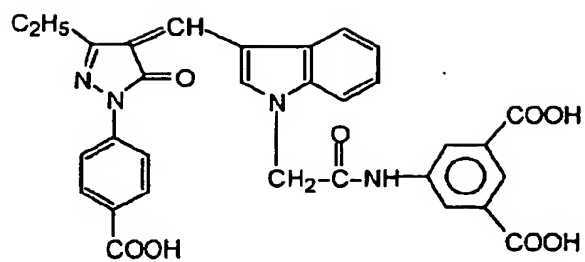


C-27

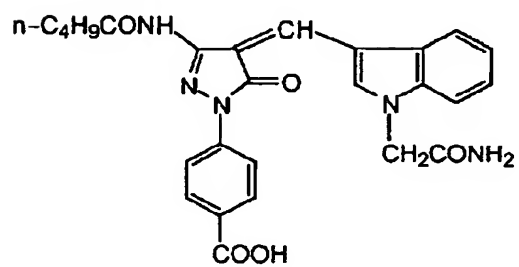


C-28

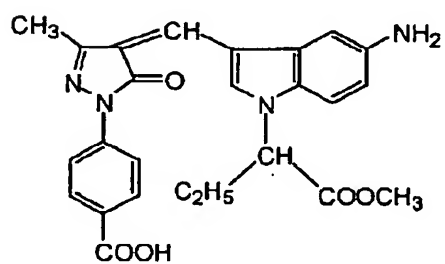


33
C-29

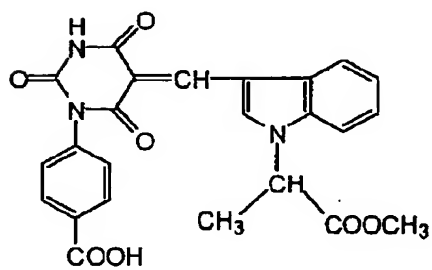
C-30



C-31



C-32

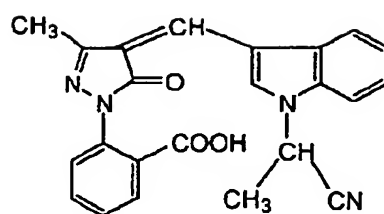


[0066]

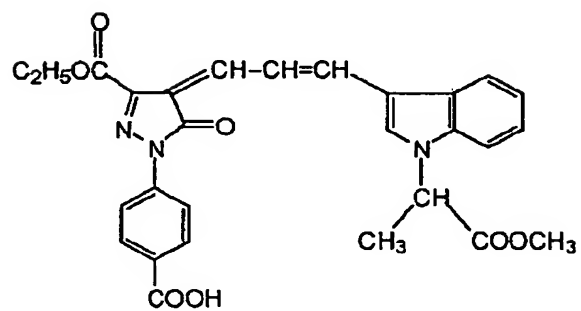
[化18]

35
C-33

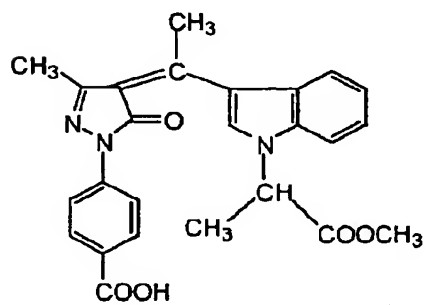
36



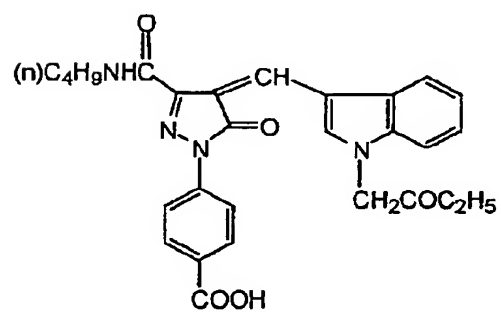
C-34



C-35



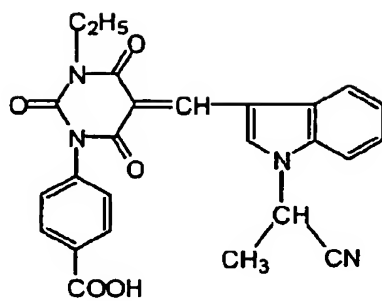
C-36



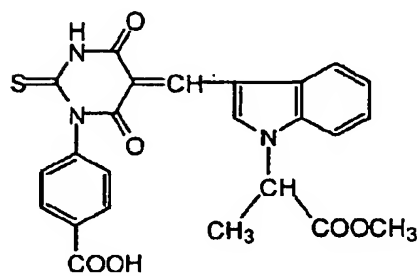
[0067]

[化19]

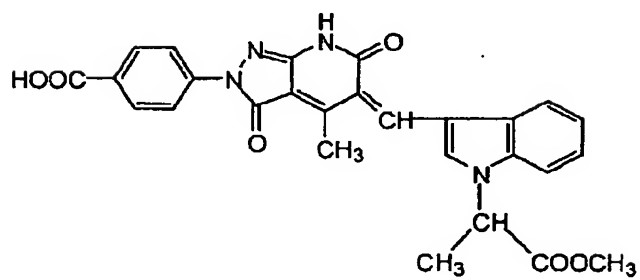
³⁷
C-37



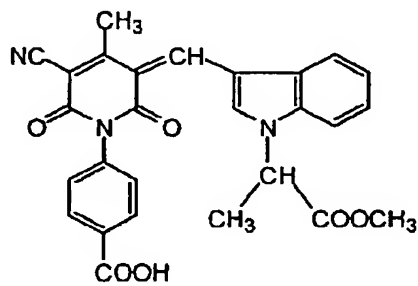
C-38



C-39

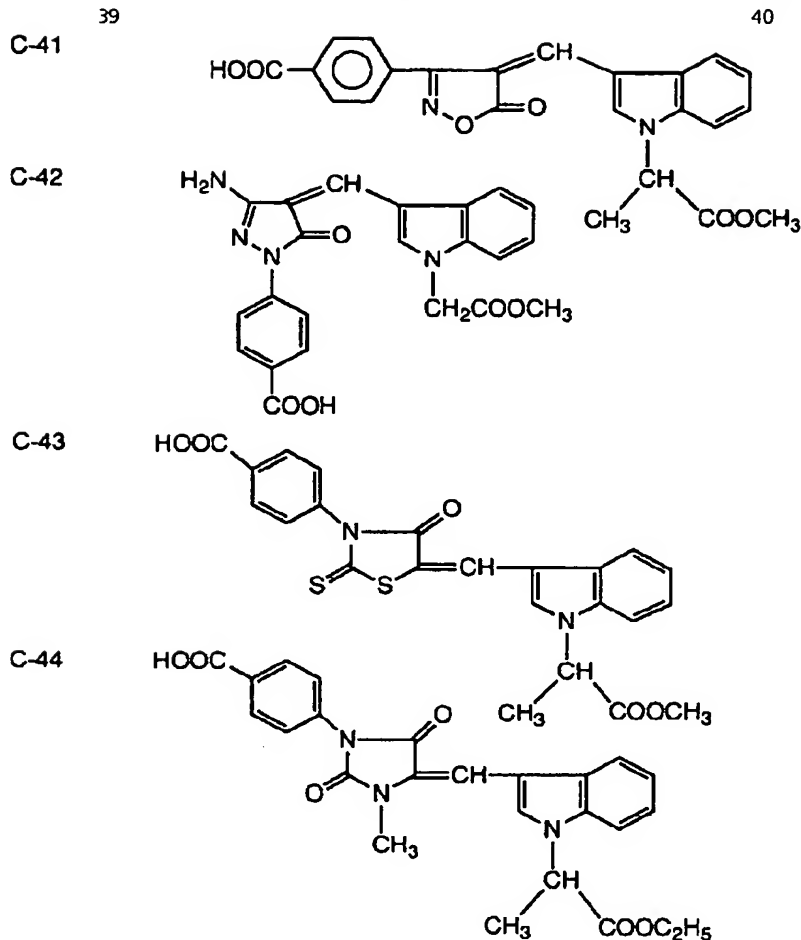


C-40



[0068]

[化20]



【0069】本発明において、染料の分散は特開昭52-92716号、国際公開88/04794号に記載のごとくボールミル、サンドミル、コロイドミルなどの分散機や振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、ローミル、マントンガウリン、マイクロフルイダー、ディスクインペラーミルのとき分散機等を任意に選ぶことができるが、縦型あるいは横型の媒体分散機が好ましい。

【0070】いずれの場合も溶媒（例えば水）を用いることが好ましく、更に分散用界面活性剤を用いることがより好ましい。分散用界面活性剤としては、特開昭52-92716号、国際公開88/04794号などに記載のごとくアニオン性界面活性剤を使用したり、特開平4-324858号のごとくアニオン性ポリマーを使用することもでき、必要に応じてノニオン性あるいはカチオン性界面活性剤を使用することができるが、アニオン性ポリマーか、アニオン性界面活性剤が好ましい。

【0071】また、本発明において用いる染料を適当な溶媒中で溶解させた後、本発明において用いる染料の貧溶媒を添加して微結晶を析出させてもよく、この場合にも前記の分散用界面活性剤を用いてもよい。或いは、溶

媒中でpHをコントロールさせることによってまず溶解させ、その後、pHを変化させて微結晶化させてもよい。

【0072】分散体中の本発明において用いる染料は、平均粒径が0.005μmから10μm、好ましくは0.01μmから1μm、更に好ましくは0.01μmから0.5μmであり、場合によっては0.01μmから0.1μmであることが好ましい。

【0073】本発明において用いる染料の分散の際には、染料固体に何の前処理も施さず、そのまま分散しても良い。このとき好ましくは、該染料の合成過程において得られる湿潤状態にある染料固体を分散に用いるのが良い。

【0074】また、必要に応じて、分散前及び／又は分散後に加熱処理を行ってもよく、より有効に加熱処理を行うには、少なくとも分散後に加熱処理を行うことが好ましい。

【0075】加熱方法は、染料固体に熱が加われば特に制限はなく、温度は40℃以上が好ましく上限は染料が分解しない範囲であれば何度でもよく、好ましくは250℃以下である。さらに好ましくは50℃～150℃で

ある。

【0076】加熱時間は染料が分解しない範囲であれば特に制限はなく、15分～1週間、好ましくは1時間～4日間である。

【0077】有効に加熱処理を行うために、溶媒中で行うことが好ましく、溶媒の種類としては、本発明において用いる染料を実質的に溶解しないものであれば制限はなく、例えば、水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソアミルアルコール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチルセロソルブ）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル）、アルキルカルボン酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル）、エーテル類（例えば、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン）等を挙げることができる。

【0078】加熱処理時に有機カルボン酸類を共存させると、本発明の課題をより有効に解決することができる。有機カルボン酸としては、アルキルカルボン酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸）、カルボキシメチルセルロース類（CMC）、アリアルカルボン酸類（例えば、安息香酸、サリチル酸）等を挙げることができる。

【0079】有機カルボン酸類の量は、溶媒として用いる場合には本発明において用いる染料の重量の0.5～100倍量を用いることができる。有機カルボン酸類以外の溶媒を用いて有機カルボン酸を添加して用いる場合には、本発明において用いる染料に対して0.05～100%の重量比で用いることができる。

【0080】本発明において用いる染料は、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料中に、 4×10^{-4} mol/m²以上含有する必要がある。これよりも少ない場合、ブルーマット適性が好ましくない。また上限は特にないが、染料を添加した感光材料の光学濃度が2.0以下になるように使用するのが好ましい。添加時期は塗布される前のいかなる工程でもよい。

【0081】本発明において用いる染料は、乳剤層やその他の親水性コロイド層（中間層、保護層、アンチハレーション層、フィルター層、バック層等）の何れにも用いることが出来、単一の層に用いても複数の層に用いてもよい。非感光層への添加が好ましい。より好ましくはフィルター層に用いることであり、特に好ましくはイエローフィルター層に用いる。

【0082】本発明で用いられる乳剤は平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。平板状粒子とは、2つの互いに平行な主平面とこれらの主平面を連結する側面を外表面として有する。平板状粒子は、1枚の双晶面か2枚以上の平行な双晶面を有する粒子であり、この場合、双晶面とは(111)面の両側で全ての格子点イオンが鏡像関係に有る場合にこの(111)面のことを言う。この平板

状粒子は粒子の主平面に対して垂直方向から見た時に主平面が三角形、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしている。

【0083】平板状粒子において、アスペクト比とはハロゲン化銀粒子における厚みに対する直径の比を意味する。すなわち、個々のハロゲン化銀粒子の直径を厚みで除した値である。ここで直径とは、ハロゲン化銀粒子を顕微鏡又は電子顕微鏡で観察した時、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとし、円相当径という。したがって、アスペクト比が5以上であるとは、この円相当径が粒子の厚みに対して5倍以上であることを意味する。

【0084】アスペクト比の測定方法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して、個々の粒子の円相当径と厚みを求める方法がある。この場合厚みはレプリカの影（シャドウ）の長さから算出する。

【0085】本発明で用いる平板状粒子では、投影面積の60%以上がアスペクト比5以上の平板状粒子であるが、より好ましくは、7以上であり、更に好ましくは10以上である。アスペクト比があまり大きくなり過ぎると、粒子サイズ分布の変動係数が大きくなる方向であるため、通常はアスペクト比は30以下であることが好ましい。平板状粒子の占める割合は、全投影面積の60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上である。平板状粒子の占める割合が60%未満である場合は写真性能上の劣化が大きく好ましくない。

【0086】また、本発明で用いる平板状粒子は単分散であることが好ましい。単分散の平板状粒子の構造及び製造方法は、例えば、特開昭63-151618号等の記載に従うが、その形状を簡単に述べると、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の70%以上が、最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が、2以下である六角形であり、かつ、平行な2面を主平面として有する平板状粒子によって占められており、さらに、該六角形平板状粒子の粒子サイズ分布の変動係数（その投影面積の円相当径であらわされる粒子サイズのバラツキ（標準偏差）を平均粒子サイズで割った値）が20%以下の単分散性を持つものである。好ましくは、粒子サイズ分布の変動係数は18%以下である。

【0087】平板状粒子の厚みは、約0.8 μm未満であることが好ましいが、より好ましくは0.05 μm～0.6 μm、更に好ましくは0.1 μm～0.5 μmである。その際、厚みの分布の変動係数は20%以下の単分散性を持つものが好ましい。

【0088】平板状粒子の平均ヨウ化銀含有率は、1モル%以上12モル%以下である。本発明の平板状粒子のハロゲン組成としては、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀であることが好ましい。平均ヨウ化銀含有率の測定は、X線マイクロアナライザーを用いて、1個1個の粒子の組成を分析することにより測定できる。平均ヨウ化銀含有率

とは、X線マイクロアナライザーにより少なくとも100個の乳剤粒子のヨウ化銀含有率を測定した際の算術平均である。個々の乳剤粒子のヨウ化銀含有率の測定法は、例えば欧州特許第147868A号に記載されている。

【0089】平板状ハロゲン化銀粒子は転位線を有することが好ましい。平板粒子の転位線は、例えば、J. F. Hamilton, Photo. Sci. Eng., 11, 57, (1967) や T. Shiozawa, J. Soc. Photo. Sci. Japan, 35, 213 (1972) に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いて直接的な方法により観察することができる。すなわち、粒子が転位を発生するほどの圧力をかけないように注意して乳剤からとりだしたハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（例えばブリントアウト）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法による観察を行う。この場合、粒子の厚みが大きいほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（0.25 μm の厚さに対して、200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。なお、電子線に対する試料の傾斜角度によって転位線は見えたり見えなかったりするので、転位線を観察するためには、同一粒子についてできるだけ多くの試料傾斜角度での粒子写真を撮影して転位線の存在位置を確認する必要がある。平板状粒子の転位線の数、1粒子当たり10本以上を有していることが好ましい。

【0090】転位線の位置は、平板状粒子の外周上全域にわたってほぼ均一に有していても、外周上の局所的な位置に有していてもよい。すなわち、六角形平板状粒子を例にとると、6つの頂点近傍のみに限定されていてもよい。そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。また、平板状粒子の主表面上に転位線が形成されていてもよい。

【0091】平板状粒子は、還元増感されていることが好ましい。ここで還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg 1～7の低pAgの雰囲気下で粒子成長させる方法、あるいは、高pH熱成と呼ばれるpH 8～11の高pHの雰囲気下で成長あるいは熱成させる方法のいずれかを選ぶことができる。また、2つ以上の方法を併用することもできる。

【0092】ハロゲン化銀粒子成長時に還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい。還元増感剤としては、第一錫塩、アスコルビン酸及びその誘導体、アミン及びポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として、塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチ

ルアミンボラン、アスコルビン酸及びその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選らぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モルあたり 10^{-7} ～ 10^{-2} モルの範囲が好ましい。

【0093】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等の溶媒に溶かして粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長途中の適当な時期に添加するのが好ましい。また、水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈殿せしめてもよい。また、粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0094】本発明において用いる平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子形成中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。

【0095】銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物を言う。特にハロゲン化銀粒子の形成過程及び化学増感過程において副生するきわめて微少な銀粒子を銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、また、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素及びその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペリオキシ錯体化合物（例えば $\text{K}_2\{\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\{\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば K_2CrO_4 ）等の酸素酸塩、ヨウ素や臭素等のハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過ヨウ素酸カリウム）高原子価の金属塩（例えばヘキサシアノ第二鉄カリウム）及びチオスルホン酸塩などがある。

【0096】また、有機の酸化剤としては、p-キノン等のキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0097】本発明で用いる平板状粒子に用いる好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素及びその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤の併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いた後還元増感を施す方法、その逆あるいは両者を同時に

共存させる方法の中から選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0098】本発明において用いる乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0099】例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0100】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBu11. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16, P30 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0101】本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0102】本発明で用いるハロゲン化銀乳剤粒子は、その調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部分のみ、あるいはシェル部分のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることが

できる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えばCdBr₂、CdCl₂、Cd(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、Pb(CH₃COO)₂、K₂[Fe(CN)₆]、(NH₄)₂[Fe(CN)₆]、K₂IrCl₆、(NH₄)₂RhCl₆、K₂Ru(CN)₆などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0103】金属化合物は水又はメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に解かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例HCl、HBrなど）あるいはハロゲン化アルカリ（例KCl、NaCl、KBr、NaBrなど）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えばAgNO₃）あるいはハロゲン化アルカリ水溶性（例えばNaCl、KBr、KI）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0104】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0105】本発明で用いるハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、並びに金増感及びパラジウム増感等の貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0106】本発明で用いるハロゲン化銀乳剤粒子の好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス(T. H. James)著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Mac

millan, 1977) 67~76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,901,714号、同4,266,018号、及び同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg5~10、pH5~8及び温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウム又はこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感及び両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオースチオシアネート、硫化金、金セレナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩又は4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX 、又は R_2PdX_2 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素又はヨウ素原子を表わす。

【0107】具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_4 、又は K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物及びパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0108】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物及び米国特許第3,857,711号、同4,266,018号及び同4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとく、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号及び前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0109】本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-3} から 1×10^{-6} である。

【0110】本発明で用いるハロゲン化銀粒子に対して

使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。

【0111】本発明で用いるハロゲン化銀乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類(例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N-ジエチルセレノ尿素等)、セレノケトン類、セレノアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感剤の好ましい量としては、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} モル~ 1×10^{-3} モルであり、更に好ましくは、 1×10^{-8} ~ 1×10^{-4} である。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0112】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)など;メルカプトビリミジン類;メルカプトトリアジン類;たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物;アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1,3,3a,7)テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤又は安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3,954,474号、同3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤及び安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止及び安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0113】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メ

ロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキシノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、及び複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セリナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセリナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0114】メロシアニン色素又は複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0115】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 83

* 7, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0116】増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、及び同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めることも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って進めることも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0117】添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 4×10^{-6} ~ 8×10^{-3} モルで用いることができる。

【0118】本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0119】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー Item 17643 (1978年12月)、同 Item 18716 (1979年11月) 及び同 Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0120】

添加剤種類	R D 17643	R D 18716	R D 308119
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄	996右~ 998右
4 増 白 剤	24頁		998右
5 かぶり防止剤 及び安定剤	24~25頁	649頁右欄	998右~1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄	1003左~1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650左~右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	1004右~1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右~1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左~1006右
12 塗布助剤、	26~27頁	同 上	1005左~1006左

表面活性剤

13 スタチック 27頁
防止剤

同 上 1006右～1007左

14 マット剤

1008左～1009左。

【0121】本発明の感光材料において用いる乳剤ならびに本発明の写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、D I Rカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565096A1号（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

【0122】1. 層構成：61頁23～35行、61頁41行～62頁14行、
2. 中間層：61頁36～40行、
3. 重層効果付与層：62頁15～18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21～25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26～30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42 *

* 行、

9. 平板粒子：62頁43～46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャ（R D）Item17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）及び同Item307105（1989年11月）に記載されており、下記に各項目及びこれに関連する記載箇所を示す。

20 【0123】

添加剤の種類	R D17643	R D18716	R D307105
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2 感度上昇剤		648頁右欄	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～ 649頁右欄	866～868 頁
4 増 白 剤	24頁	647頁右欄	868頁
5 かぶり防止剤、 安定剤	24～25頁	649頁右欄	868～ 870頁
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650 頁左欄	873頁
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650左欄～右欄	872頁
8 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	874～ 875頁
10 バインダー	26頁	651頁左欄	873～ 874頁
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～ 876頁
13 スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876～ 877頁

14 マット剤

878～ 879頁。

【0124】18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：64頁54～57行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：65頁1～2行、
20. かぶらせ剤等放出剤：65頁3～7行、
21. 色素：65頁7～10行、
22. カラーカプラー全般：65頁11～13行、
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14～25行、

24. ポリマーカプラー：65頁26～28行、
25. 拡散性色素形成カプラー：65頁29～31行、
26. カラーカプラー：65頁32～38行、
27. 機能性カプラー全般：65頁39～44行、
28. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45～48行、
29. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、
30. その他のD I Rカプラー：65頁54行～66頁4

50 行、

31. カプラー分散方法：66頁5～28行、
 32. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、
 33. 感材の種類：66頁34～36行、
 34. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
 35. バック層：67頁3～8行、
 36. 現像処理全般：67頁9～11行、
 37. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
 38. 現像液添加剤：67頁31～44行、
 39. 反転処理：67頁45～56行、
 40. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
 41. 現像時間：68頁13～15行、
 42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
 43. 自動現像機：69頁32～40行、
 44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
 45. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
 46. 現像薬感材内蔵：70頁24～33行、
 47. 現像処理温度：70頁34～38行、
 48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行。
 【0125】さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル/Lの範囲で含有させることが好ましい。
 【0126】
 【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。
 【0127】（実施例1）
 乳剤の調製
 <平板状種乳剤の調製>フタル化率97%のフタル化した分子量15000のゼラチン1.3g、KBr 1.2gを含む水溶液1500mLを40℃に保ち攪拌した。硝酸銀12gを含む水溶液とKBr 8.5gを含む水溶液、更に分子量15000の不活性ゼラチン1.7gを含む水溶液をトリプルジェットで60秒間にわたり添加した。KBr 1.44gを含む水溶液を添加した後、50℃に昇温した。昇温後20分間そのまま攪拌を続けた後、硝酸銀2.1gを含む水溶液を添加し、アンモニア0.05モルを添加し、熟成後酢酸でpH5.0に調整した。次に硝酸銀208gを含む水溶液とKBr水溶液を、溶液のpAgを9.0に保ちながらダブルジェット法にて流量加速しながら60分にわたって添加した。添加終了後、40℃に冷却し水洗・脱塩した後ゼラチン50gを加え、40℃でpH5.8、pAg8.8に調整した。
 【0128】この種乳剤は、平均円相当径0.67μm、円相当径の変動係数16%、平均厚み0.095μm、平均アスペクト比7.0の平板状粒子であった。

- 【0129】<ヨウ化銀微粒子乳剤の調製>KI 0.23g、ゼラチン23gを含む水溶液1700mLを40℃に保ち攪拌した。硝酸銀153gを含む水溶液とKI 149.5gを含む水溶液をダブルジェット法で13分間にわたり添加した。脱塩した後、ゼラチン78gを加え、40℃でpH5.8に調整した。このヨウ化銀微粒子は、乳剤1KgあたりAgを0.72モル、ゼラチンを31g含有し、平均円相当径0.047μm、円相当径の変動係数20%であった。
 10 【0130】<乳剤1-Aの調製>KBr 2.4g、ゼラチン40gを含む水溶液1200mLを78℃に保ち攪拌し、上記平板状種乳剤を9.2g添加した後、液中に二酸化チオ尿素を 1.5×10^{-3} モル、酸化剤(F-14)を 1×10^{-3} モルを添加した。硝酸銀113.8gを含む水溶液とKBr 81.9g及びKI 8.6gを含む水溶液を溶液のpAgを8.1に保ちながら、ダブルジェット法にて流量加速しながら135分かけて添加した。更に、硝酸銀19.5gを含む水溶液とKBr 15.1gを含む水溶液とを溶液のpAgを8.1に
 20 保ちながら15分かけて一定の流量で添加した。その後、KBr溶液にてpAgを9.3に調整して1分間攪拌した後、前記ヨウ化銀微粒子乳剤31gを急激に添加し、セレンシアン酸カリウム 1×10^{-2} モルを添加し1分間攪拌した。その後、硝酸銀35gを含む水溶液を20分かけて一定流量で添加した。
 【0131】通常の水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調整した。
 【0132】この乳剤は、平均球相当径1.70μm、平均円相当径3.66μm、平均アスペクト比15.0
 30 の平板状粒子であった。上記の調製方法により得られた平板状ハロゲン化銀乳剤(1-A)を、56℃に昇温し、増感色素(ExS-7)、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、チオシアン酸カリウム、3-[2-(メチルスルホニルカルバモイル)エチル]ベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート、(F-3)を添加し、最適に化学増感を行った。ここでいう「最適に」とは1/100秒露光感度が最も高くなるような条件を言う。
 【0133】<有機固体染料分散物の調製方法>イエローフィルター層に使用する染料は以下の方法で分散し
 40 た。
 【0134】水を30%含む染料(実施例中化合物ExF-2)のウェットケーキ1400gに水及びW-2を70g加えて攪拌し、染料濃度30%のスラリーとした。次に、アイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5L/minで8時間粉碎した。
 【0135】<多層カラー感光材料の作製>
 (試料101の作製)乳剤(1-A)を高感度青感乳剤層(第11層)に用いて、下記に示した多層カラー感光

材料試料101を作製した。下塗りを施した三酢酸セル
ロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各
層よりなる多層カラー感光材料である試料101を作製
した。

*【0136】(バック層の塗設) 支持体の片方の面に下
記組成のバック層を塗設した。
【0137】

*

メチルメタクリレート-メタクリル酸コポリマー

(共重合モル比1:1)

1.5重量部

セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート

(ヒドロキシプロピル基4%、メチル基15%、
アセチル基8%、フタリル基36%)

1.5重量部

アセトン

50重量部

メタノール

25重量部

メチルセロソルブ

25重量部

コロイドカーボン

1.2重量部

以上の割合で塗布液を調製し、白色光に対して濃度が
1.0になる様に塗布した。

※重層同時塗布し、カラーネガフィルムを作製した。この
際、染料分散物を実施例1と同様の方法で調製した。

【0138】(感光層の組成) 次に、前記で得られたバ
ック層の支持体に対して反対側に、下記の組成の各層を※

【0139】各層に使用する素材の主なものは下記のよ
うに分類されている；

ExC: シアンカブラー

UV: 紫外線吸収剤

ExM: マゼンタカブラー

HBS: 高沸点有機溶剤

ExY: イエローカブラー

ExF: 染料

ExS: 増感色素

Cpd: 添加剤

各成分に対応する数字は、 mol/m^2 単位で表した塗
布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量
を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化
銀1モルに対する塗布量をモル単位で、HBS-1~4★

★(分散溶媒)及び、高分子化合物(ゼラチン、ラテック
ス、B-1~B-6)、硬膜剤(H-1)、は塗布重量
 g/m^2 で示す。

【0140】

(試料101)

第1層(低感度赤感乳剤層)

ヨウ臭化銀乳剤G

銀量 0.17

ヨウ臭化銀乳剤H

銀量 0.65

ゼラチン

1.00

ExS-1

5.20×10^{-4}

ExS-2

2.20×10^{-5}

ExS-3

7.10×10^{-4}

ExC-1

3.00×10^{-4}

ExC-4

2.00×10^{-4}

ExC-2

3.90×10^{-5}

ExC-5

1.10×10^{-5}

ExC-11

0.70×10^{-5}

ExC-8

0.70×10^{-5}

Cpd-2

7.50×10^{-5}

HBS-1

0.150。

【0141】

第2層(中感度赤感乳剤層)

ヨウ臭化銀乳剤H

銀量 0.04

ヨウ臭化銀乳剤I

銀量 0.14

ゼラチン

0.90

ExS-1

8.50×10^{-5}

ExS-2

0.50×10^{-5}

ExS-3

1.20×10^{-4}

ExC-1

6.50×10^{-5}

57

58

ExC-3
ExC-2
ExC-5
ExC-9
ExC-8
Cpd-2
HBS-1

6.00×10^{-5}
 0.45×10^{-5}
 1.50×10^{-5}
 0.20×10^{-5}
 1.10×10^{-5}
 2.00×10^{-5}
0.070。

【0142】

第3層（高感度赤感乳剤層）

ヨウ臭化銀乳剤J

銀量 1.10

ゼラチン

1.00

ExS-1

 2.20×10^{-4}

ExS-2

 1.00×10^{-5}

ExS-3

 3.20×10^{-4}

ExC-1

 2.40×10^{-5}

ExC-3

 2.40×10^{-5}

ExC-10

 2.40×10^{-5}

ExC-6

 2.40×10^{-5}

ExC-8

 1.70×10^{-5}

Cpd-4

 3.00×10^{-5}

HBS-1

0.150

HBS-2

0.020。

【0143】

第4層（中間層）

ゼラチン

0.90

Cpd-1

 8.20×10^{-5}

Cpd-5

 4.00×10^{-5}

HBS-1

0.040

ポリエチルアクリレートラテックス

0.150。

【0144】

30

第5層（低感度緑感乳剤層）

ヨウ臭化銀乳剤G

銀量 0.25

ヨウ臭化銀乳剤H

銀量 0.20

ゼラチン

1.20

ExS-4

 1.90×10^{-5}

ExS-5

 4.80×10^{-5}

ExS-6

 1.90×10^{-4}

ExS-8

 1.00×10^{-4}

ExS-9

 4.30×10^{-4}

ExM-1

 7.00×10^{-5}

ExM-2

 2.00×10^{-4}

ExM-3

 5.50×10^{-5}

ExM-6

 0.70×10^{-5}

ExY-1

 0.70×10^{-5}

ExC-11

 0.70×10^{-5}

HBS-1

0.200

HBS-3

0.008。

【0145】

第6層（中感度緑感乳剤層）

ヨウ臭化銀乳剤I

銀量 0.75

59

60

ヨウ臭化銀乳剤K

銀量 0.30

ゼラチン

1.50

ExS-4

 3.90×10^{-5}

ExS-8

 1.70×10^{-4}

ExS-9

 7.50×10^{-4}

ExM-2

 1.50×10^{-4}

ExM-3

 4.00×10^{-5}

ExM-6

 0.50×10^{-5}

ExY-1

 2.00×10^{-5}

ExY-5

 3.50×10^{-5}

ExC-11

 1.80×10^{-5}

HBS-1

0.230

HBS-3

0.009。

【0146】

第7層（高感度緑感乳剤層）

ヨウ臭化銀乳剤L

銀量 1.00

ゼラチン

1.00

ExS-4

 4.50×10^{-5}

ExS-8

 1.20×10^{-4}

ExS-9

 5.30×10^{-4}

ExM-8

 3.20×10^{-5}

ExM-6

 0.20×10^{-5}

ExM-7

 1.00×10^{-5}

ExM-1

 0.30×10^{-5}

ExM-3

 0.30×10^{-5}

Cpd-3

 4.50×10^{-5}

HBS-1

0.140。

【0147】

第8層（イエローフィルター層）

ExF-2

 4.50×10^{-4}

ゼラチン

0.55

Cpd-1

 1.10×10^{-4}

HBS-1

0.600。

【0148】

第9層（低感度青感乳剤層）

ヨウ臭化銀乳剤G

銀量 0.07

ヨウ臭化銀乳剤H

銀量 0.07

ゼラチン

0.35

ExS-7

 8.40×10^{-4}

ExY-2

 8.00×10^{-5}

ExY-3

 8.00×10^{-5}

ExY-1

 3.00×10^{-5}

ExC-1

 1.50×10^{-5}

Cpd-2

 1.20×10^{-4}

HBS-1

0.080。

【0149】

第10層（中感度青感乳剤層）

ヨウ臭化銀乳剤J

銀量 0.26

ゼラチン

0.60

ExS-7

 5.20×10^{-4}

61

62

ExY-2

 3.50×10^{-4}

ExY-3

 3.50×10^{-4}

Cpd-2

 2.00×10^{-5}

HBS-1

0.140。

【0150】

第11層（高感度青感乳剤層）

ヨウ臭化銀乳剤1-A

銀量 1.15

ゼラチン

1.10

ExS-7

 3.50×10^{-4}

ExY-2

 1.30×10^{-4}

Cpd-3

 7.50×10^{-5}

Cpd-4

 7.50×10^{-5}

HBS-1

0.070。

【0151】

第12層（第1保護層）

微粒子ヨウ臭化銀乳剤M

銀量 0.33

ゼラチン

1.24

UV-4

0.200

UV-2

0.070

UV-3

0.080

UV-1

0.020

HBS-4

0.080

ExF-1

0.002。

【0152】

第13層（第2保護層）

ゼラチン

0.90

H-1

0.30

B-1（直径1.7 μ m）

0.04

B-2（直径1.7 μ m）

0.09

B-3

0.10

S-1

0.015。

【0153】更に、各層に保存性、処理性、圧力耐性、防微・防菌性、帯電防止及び塗布性をよくするために、適宜W-1～W-6、B-4～B-6、F-1～F-17及び鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

*

表 1

乳剤	平均粒径 球相当径 (μ m)	球相当径 変動係数	円相当径 (μ m)	平均AgI 含有率 (モル%)	直径/ 厚み比	平板度= 直径/(厚み) ²
G	0.49	17	0.58	3.7	3.2	20
H	0.58	20	0.67	5.0	4.0	21
I	0.69	24	1.14	5.4	4.0	30
J	0.90	22	1.40	4.0	5.5	22
K	0.80	22	1.21	4.0	5.0	21
L	1.20	20	2.00	3.1	7.2	26
M	0.07			1.0	1.0	

【0156】表1において、

に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒

(1) 乳剤G～Mは特開平2-191938号の実施例

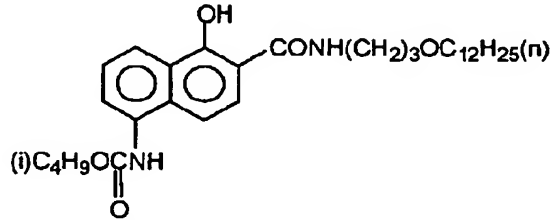
50 子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤G～Mは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

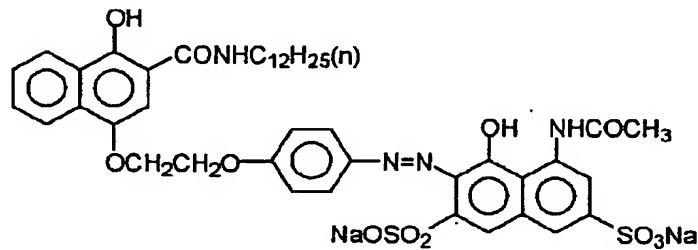
(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

【0157】(4) 平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると特開平3-237450号に記載されているよ*

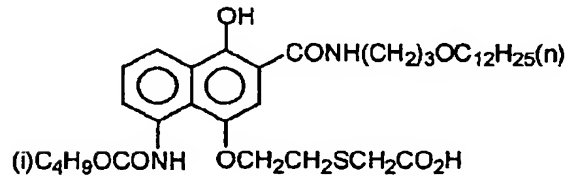
ExC-1



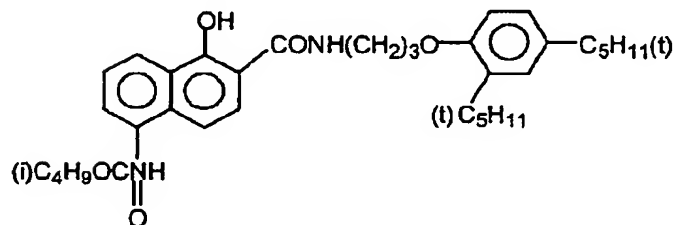
ExC-2



ExC-3



ExC-4



【0159】

【化22】

* うな転位線が観察される。

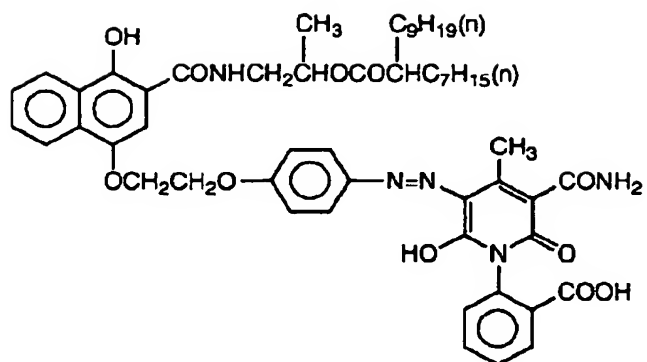
(5) 乳剤G～Mは、Rh、Ir、Feを最適量含んでいる。また、平板度は平板状粒子の投影面積における平均円相当径をDc、平板状粒子の平均厚さをtとしたときに、Dc/t²で定義されるものをいう。

【0158】

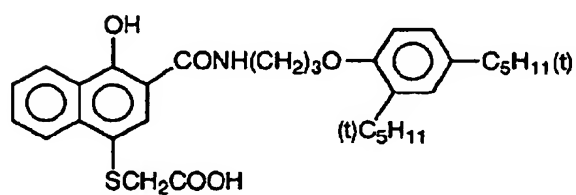
【化21】

65
ExC-5

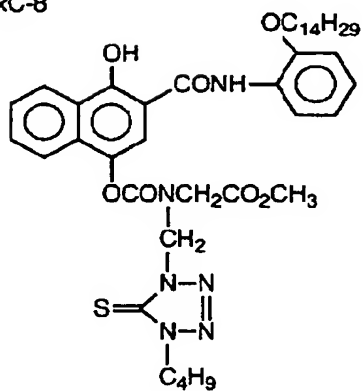
66



ExC-6



ExC-8



【0160】

【化23】

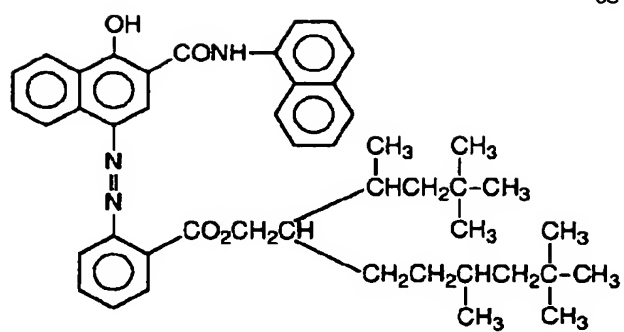
(35)

特開 2001-166436

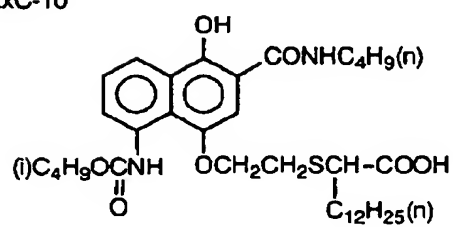
68

67

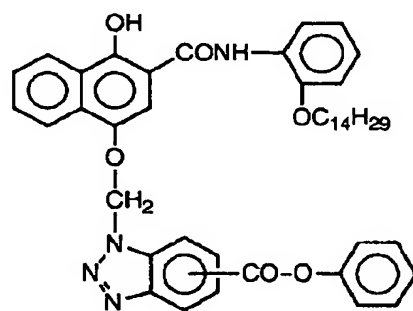
ExC-9



ExC-10



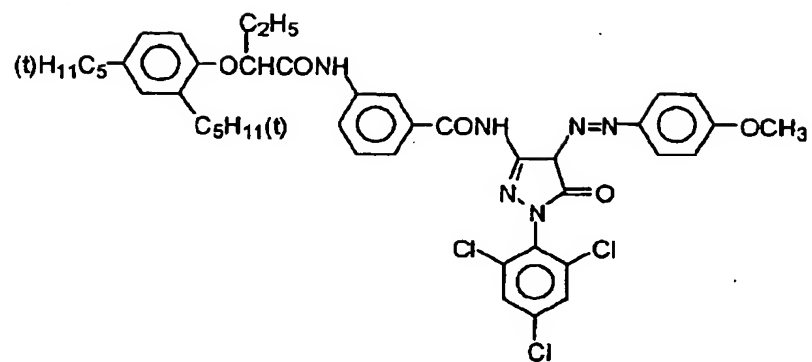
ExC-11



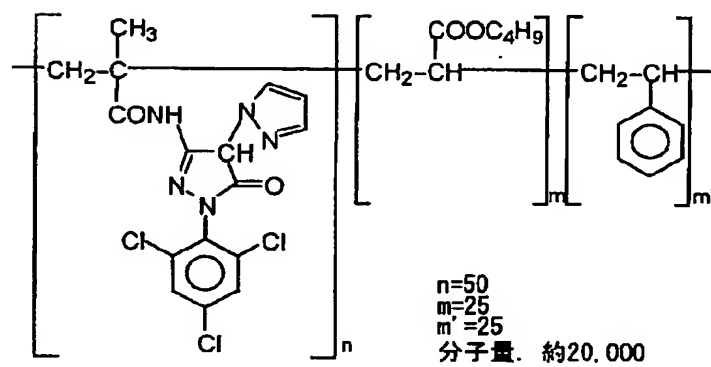
【0161】

【化24】

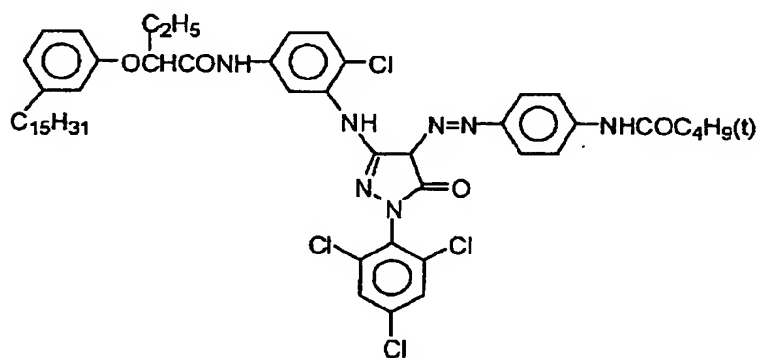
ExM-1



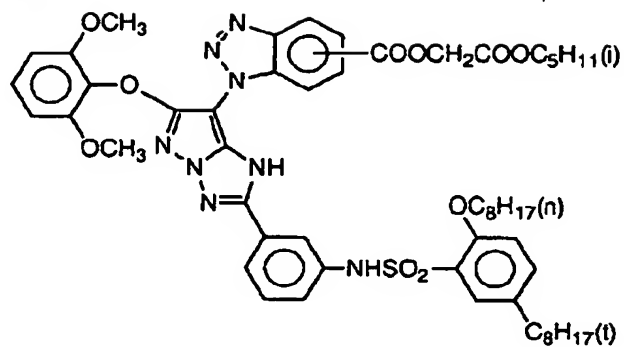
ExM-2



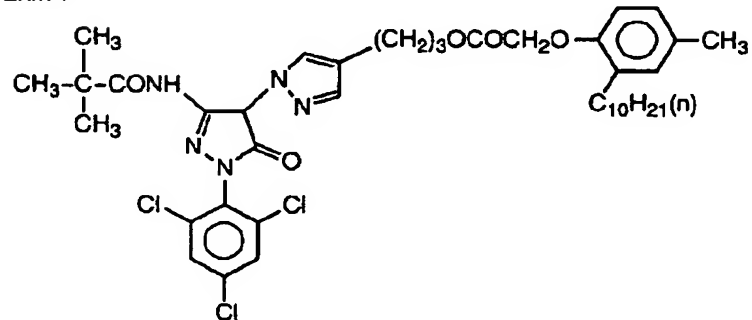
ExM-3



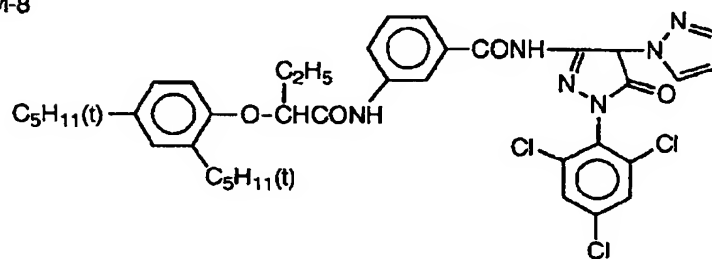
ExM-6



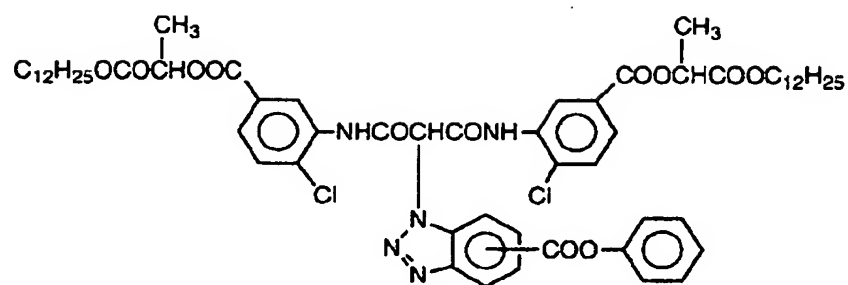
ExM-7



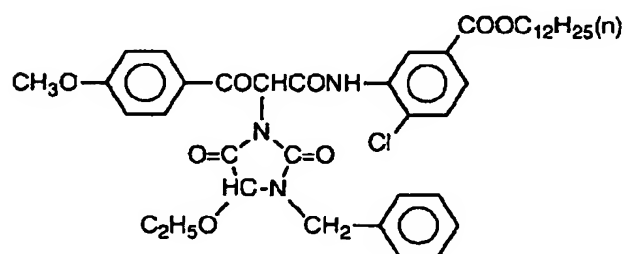
ExM-8



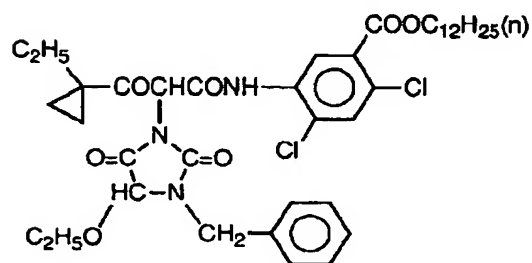
ExY-1



ExY-2



ExY-3

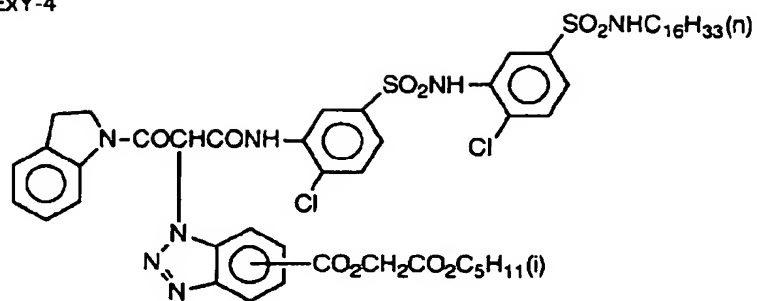


【 0 1 6 4 】

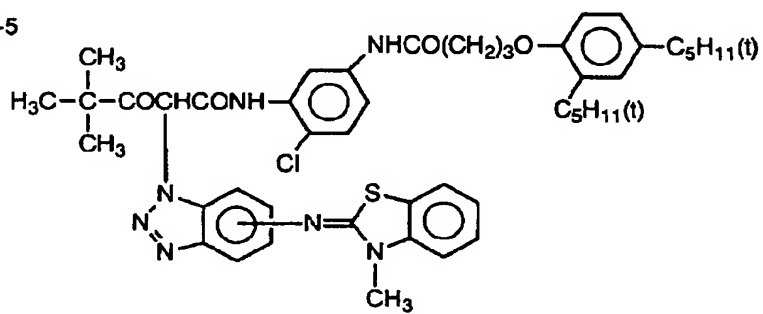
【 化 2 7 】

ExY-4

75



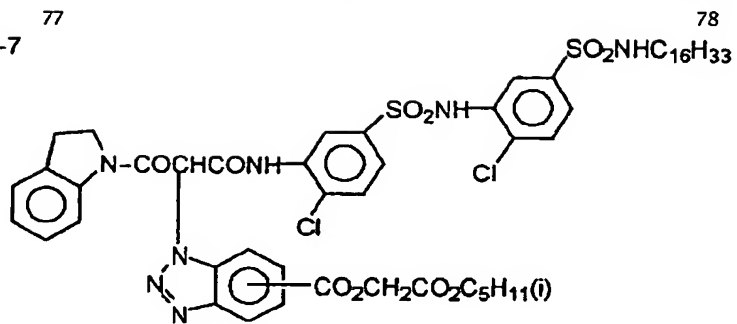
ExY-5



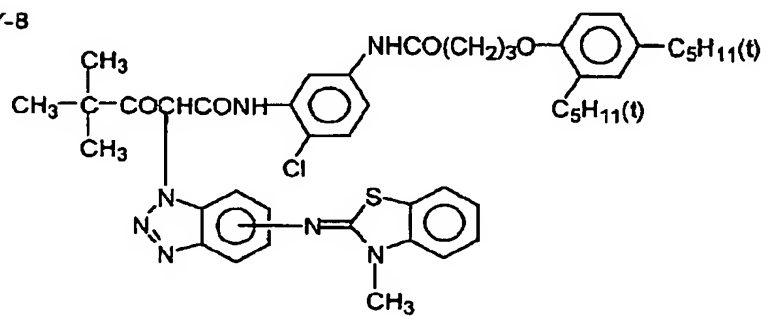
[0 1 6 5]

[化 2 8]

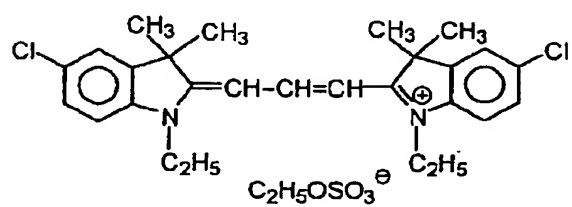
ExY-7



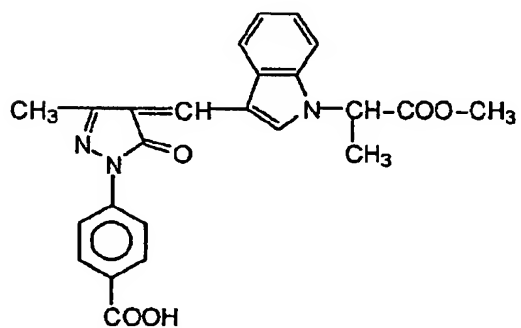
ExY-8



ExF-1

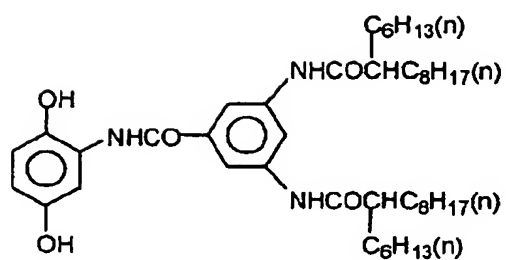


ExF-2

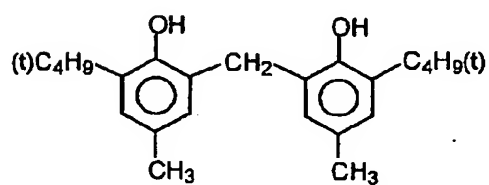


Cpd-1⁷⁹

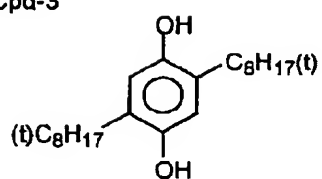
80



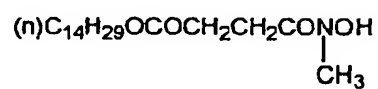
Cpd-2



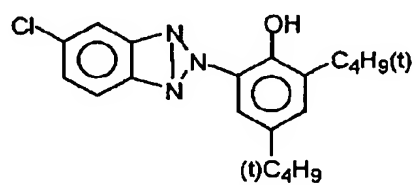
Cpd-3



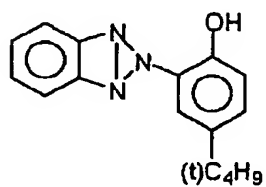
Cpd-4

Cpd-5 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

UV-1



UV-2

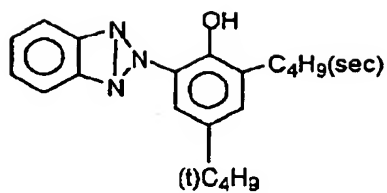


【0167】

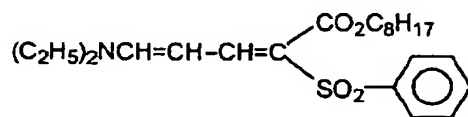
【化30】

81
UV-3

82

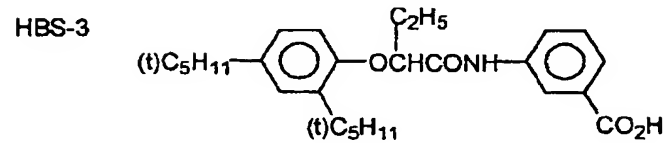


UV-4



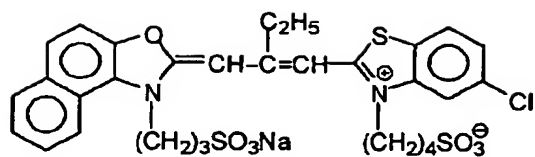
HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート



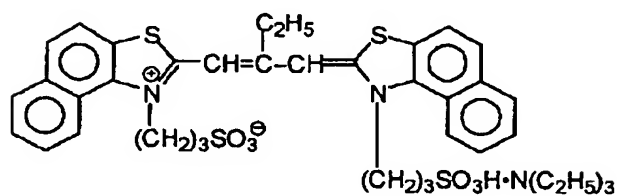
HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

83
ExS-1

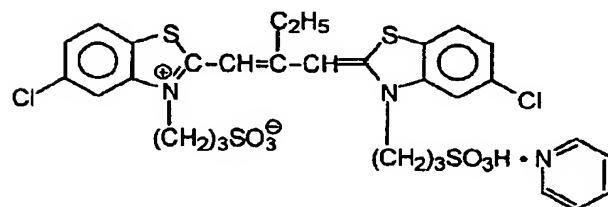


84

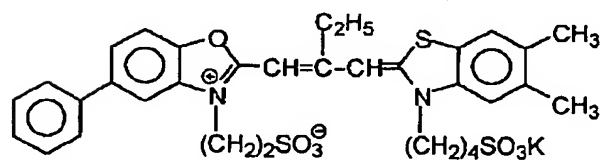
ExS-2



ExS-3



ExS-4

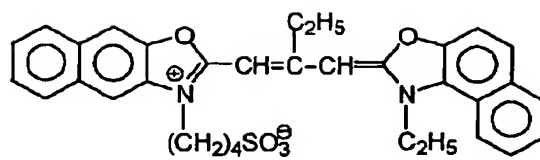


[0169]

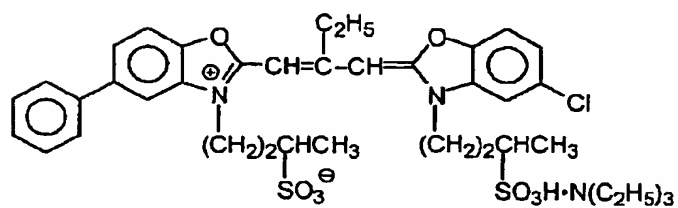
[化32]

85
ExS-5

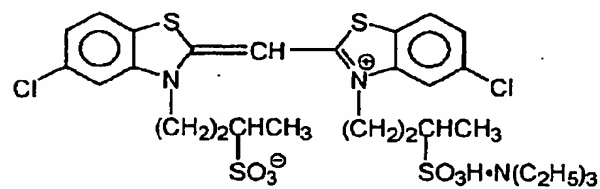
86



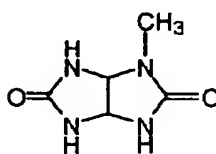
ExS-6



ExS-7



S-1



[0170]

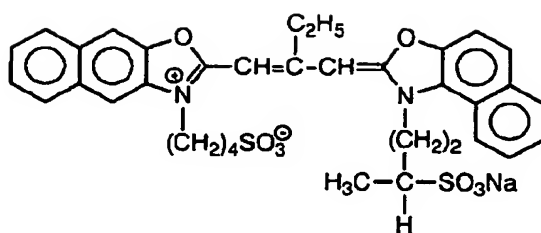
[化33]

(45)

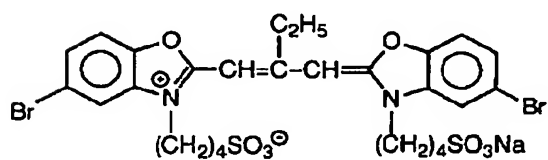
特開 2 0 0 1 - 1 6 6 4 3 6

87
ExS-8

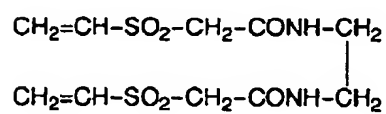
88



ExS-9



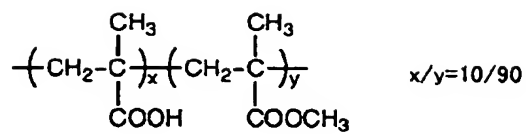
H-1



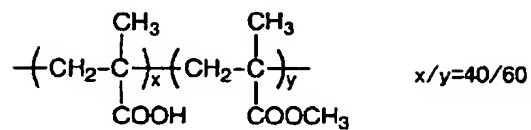
[0 1 7 1]

[1 3 4]

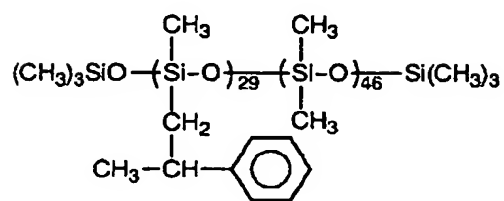
B-1



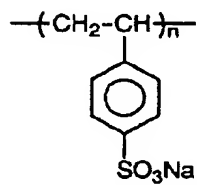
B-2



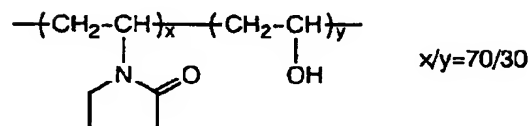
B-3



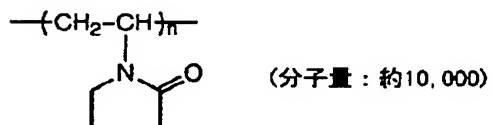
B-4



B-5

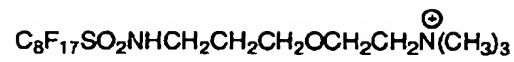


B-6

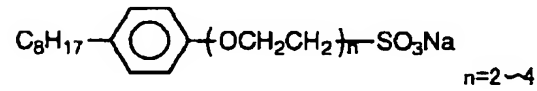


91

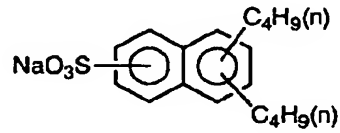
W-1



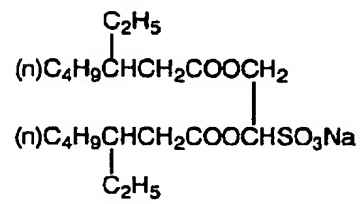
W-2



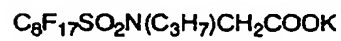
W-3



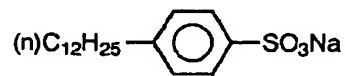
W-4



W-5

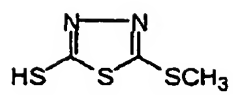


W-6

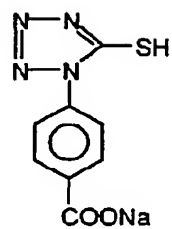


F-1

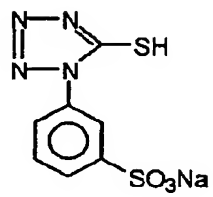
93



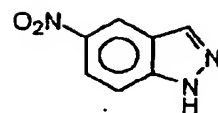
F-2



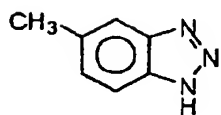
F-3



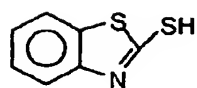
F-4



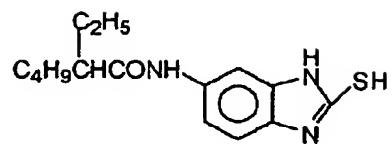
F-5



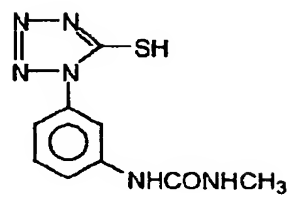
F-6



F-7



F-8

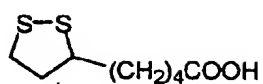


[0174]

[化37]

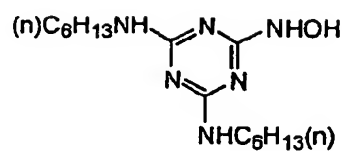
F-9

95

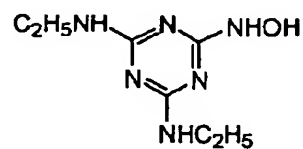


F-10

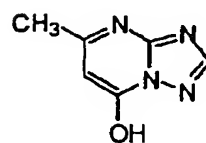
96



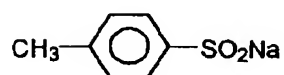
F-11



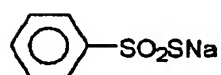
F-12



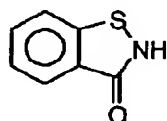
F-13



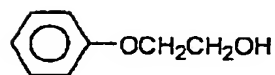
F-14



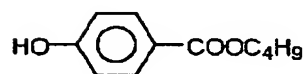
F-15



F-16



F-17



【0175】(試料102~104、101a~104aの作製) 上記試料101の赤、緑、青各感光層中のハロゲン化銀乳剤量、カプラー量を、表2に示した通り変更することにより試料102~104を作製した。更に、この感材101~104の第8層中の染料(ExF

-2)を $3 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ に変更したサンプル101a~104aを作成した。

【0176】

【表2】

表 2
 乳剤塗布量: A_g 量 g/m^2
 カプラー塗布量 $\times 10^{-6}$ mol/ m^2

感材No.			101	102	103	104
第1層	乳剤	G	0.17	0.19	0.2	0.3
		H	0.65	0.72	0.78	0.3
	カプラー	ExC-1	30	33	38	34
		ExC-2	3.9	4.3	4.7	1.7
		ExC-4	20	22	24	21
		ExC-5	1.1	1.2	1.3	1.6
		ExC-8	0.7	0.8	0.8	1.5
第2層	乳剤	H	0.04	0.05	0.05	0.4
		J	0.14	0.15	0.18	0.4
	カプラー	ExC-1	6.5	7.2	8	11
		ExC-2	0.45	0.5	0.55	0.88
		ExC-3	6	6.6	7.5	12
		ExC-5	1.5	1.7	1.9	0.8
		ExC-8	1.1	1.2	1.4	3.9
第3層	乳剤	J	1.1	1.2	1.4	1.25
		ExC-1	2.4	2.6	3	5.7
	カプラー	ExC-3	2.4	2.6	3	4.5
		ExC-6	2.4	2.6	3	3.6
		ExC-8	1.7	1.9	2.1	1.3
		ExC-10	2.4	2.6	3	4.5
第5層	乳剤	G	0.25	0.25	0.32	0.35
		H	0.2	0.2	0.25	0.3
	カプラー	ExM-1	7	7	8.8	-
		ExM-2	20	20	25	34
		ExM-3	5.5	5.5	8.9	10
		ExM-6	0.7	0.7	0.9	10
		ExY-1	0.7	0.7	0.9	1.8
第6層	乳剤	I	0.75	0.75	0.93	0.3
		K	0.3	0.3	0.37	1
	カプラー	ExM-2	15	15	19	40
		ExM-3	4	4	5	6
		ExM-6	0.5	0.5	0.6	3
		ExY-1	2	2	2.5	1.8
		ExY-5	3.5	3.5	4.3	1.8
		ExC-11	1.8	1.8	2.2	-

【0177】

【表3】

表 2 のつづき
乳剤塗布量: $A_g \text{ g/m}^2$
カプラー塗布量 $\times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$

感材No.		101	102	103	104
第7層	乳剤	L	1	1.3	1
	カプラー	ExM-1	0.3	0.4	1.8
		ExM-3	0.3	0.4	-
		ExM-6	0.2	0.3	3
		ExM-7	1	1.3	3.2
		ExM-8	3.2	4.2	1.9
第9層	乳剤	G	0.07	0.07	0.09
		H	0.07	0.07	0.07
	カプラー	ExY-1	3	3	3.8
		ExY-2	8	10	13
		ExY-3	8	10	13
		ExO-1	1.5	1.9	3.8
第10層	乳剤	J	0.28	0.28	0.32
	カプラー	ExY-2	35	43	27
		ExY-3	35	43	20
		ExY-4	-	-	2.3
第11層	乳剤	1-A	1.15	1.15	1.38
	カプラー	ExY-2	13	13	23

【0178】上記試料101~104、101a~104aを、タングステン光源を用いて、白色露光または緑光をそれぞれウェッジを介して1/100秒露光した。 * するための標準現像処理) 現像液で下記のように処理した。

20 【0179】

現像はKODAK ECN-2 (映画用フィルムを現像*

(ECN-2処理)

工程	時間	温度
前浴	10秒	27±1℃
レムジェット除去・リンス	20秒	27~38℃
現像液	3分	41.1℃
停止浴	30秒	27~38℃
洗浄	30秒	27~38℃
UL漂白	3分	27±1℃
洗浄	1分	27~38℃
定着	2分	38±1℃
洗浄	2分	27~38℃
最終洗浄	10秒	27~38℃

【0180】現像により得られたサンプルから、露光量 ※【0181】

と濃度の関係を測定し、 γ_r 、 γ_m 、 γ_c 、 Γ_m を求めた。 【表4】

得られた結果を表3にまとめる。

※

表 3

		101	102	103	104	101a	102a	103a	104a
γ	C	0.42	0.48	0.61	0.58	0.42	0.48	0.61	0.58
	M	0.46	0.46	0.64	0.64	0.46	0.46	0.64	0.64
	Y	0.49	0.49	0.65	0.62	0.49	0.49	0.65	0.62
Γ_M/γ_M		1.24	1.25	1.23	1.32	1.24	1.25	1.23	1.32
γ_M/γ_c		1.1	0.96	1.05	1.1	1.1	0.96	1.05	1.1
備考		本発明	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例

【0182】(実技評価)

①肌色評価: 各試料を35mm映画用ネガフィルム形態に加工し、色白の女性、色黒の男性を並べてタングステン光源下で実際に撮影を行った。この撮影フィルムを上記ECN-2処理を用いて現像後、映画用ポジフィルムにプリントした。プリントの色補正は、ネガ撮影時に同時に撮影したグレー版の濃度を同じ濃度色味になるよう

フィルターにて光量を補正してプリントを得た。このプリントを映写機にて上映し、肌のつながり、及び女性の肌と男性の肌の色味差の好ましきについてそれぞれ5段階(1悪~良5)評価した。評価した結果を表4にまとめる。

【0183】②ブルーマット適性評価: 背景にブルーのスクリーンを置き人物を撮影した出来上がったネガにフ

101

ィルターをかけ硬調ボジに焼き付け現像してマスクをつくった。このマスクを用いて現像されたバックの風景映像にこのマスクをかけ2重露光することで画像の合成を行った。この合成映像の前景である人物のシャープさ *

102

＊を、それぞれ5段階（1悪～良5）評価した。評価した結果を表4にまとめる。

【0184】

【表5】

表 4

	101	102	103	104	101a	102a	103a	104a
肌のつながり	5	4	2	2	5	4	2	2
肌色差の表現	5	2	3	1	5	2	3	1
合成画像人物シャープネス	5	5	5	5	2	2	4	5

【0185】得られた評価結果から明らかなように本発明の感光材料においてはじめて、肌のつながりと、種々

の肌色の再現が好ましくでき、更に合成映像のシャープネスに優れることがわかる。